NGUYỄN DUY ÁI, NGUYỄN TINH DUNG
TRẦN THÀNH HUẾ, TRẦN QUỐC SƠN
NGUYỄN VĂN TÒNG

MỘT SỐ VẤN ĐỀ
CHỌN LỌC CỦA HÓA HỌC

TẬP BA

(Tái bản lần thứ ba)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Chương 16

LIPIT – GLUXIT

§16.1 - LIPIT

Lipit là những hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thực vật và động vật. Về cơ bản chúng là este của các axit cacboxylic và ancol. Tên gọi *"lipit"* xuất phát từ tiếng Hi Lạp *"Lipos"*, nghĩa là chất béo.

I – PHÂN LOẠI

Lipit thường được chia thành hai nhóm lớn : *Lipit đơn giản* và *lipit phức tạp*.

Lipit đơn giản : Lipit đơn giản là este của ancol và axit béo cao. Về thành phần nguyên tố lipit đơn giản chỉ chứa C, H, O. Thuộc nhóm này có : Glixerit (dầu thực vật, mỡ động vật), sáp và stearit.

Lipit phức tạp : Trong phân tử lipit phức tạp ngoài thành phần ancol và axit béo cao còn có các thành phần khác như gốc axit photphoric, cholin, monosaccarit hoặc oligosaccarit. Như vậy về thành phần nguyên tố, ngoài C, H, O, lipit phức tạp còn chứa N, P, S.

Tùy thuộc vào cấu tạo của ancol hoặc cấu tạo của thành phần khác người ta chia lipit phức tạp thành nhiều nhóm nhỏ. Đáng chú ý là các nhóm sau :

– *Photpholipit :* Phân tử photpholipit được cấu tạo bởi glixerin, axit béo cao và axit photphoric. Gốc axit photphoric có thể được este hóa bởi aminoancol.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– *Glicolipit :* Phân tử glicolipit được cấu tạo bởi glixerin, axit béo cao và mono – hoặc oligosaccarit(*)

1. Lipit đơn giản

a) Glixerit

Cấu tạo và danh pháp

Glixerit là trieste của glixerin với axit cacboxylic mạch không phân nhánh :

$$\begin{array}{l} CH_2 - OCOR^1 \\ | \\ CH - OCOR^2 \\ | \\ CH_2 - OCOR^3 \end{array}$$

Axit cacboxylic sinh ra khi thủy phân chất béo được gọi là axit béo. Axit béo trong thành phần của glixerit có thể là axit cacboxylic no hoặc không no. Hầu hết axit béo trong glixerit có số nguyên tố C chẵn (xem bảng 16.1 và 16.2)

Bảng 16.1.

MỘT SỐ AXIT BÉO NO

Tên	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C
Axit butiric	$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$	–4,7	163
Axit caproic	$CH_3 - (CH_2)_4 - COOH$	–1,5	205
Axit caprilic	$CH_3 - (CH_2)_6 - COOH$	16,5	237
Axit capric	$CH_3 - (CH_2)_8 - COOH$	31,3	269
Axit lauric	$CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$	43,6	102(**)

(*) Xem bài §2 (gluxit)

(**) Ở 1mm Hg

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Tên	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ nóng chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C
Axit miristic	$CH_3 - (CH_2)_{12} - COOH$	58	122(*)
Axit panmitic	$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$	62,9	139(*)
Axit stearic	$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$	69,9	160(*)
Axit arachic	$CH_3 - (CH_2)_{18} - COOH$	75,2	205(*)
Axit behenic	$CH_3 - (CH_2)_{20} - COOH$	80,2	–
Axit lignoxeric	$CH_3 - (CH_2)_{22} - COOH$	84,2	–
Axit xerotinic	$CH_3 - (CH_2)_{24} - COOH$	87,7	–

Các axit béo no thường gặp trong thành phần của glixerit là axit lauric, axit miristic, axit panmitic, axit stearic...

Bảng 16.2.

MỘT SỐ AXIT BÉO KHÔNG NO

Tên	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ nóng chảy, °C
Axit 9–đexenoic	$CH_2 = CH - (CH_2)_7 - COOH$	–
Axit xtinlinginic	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH \overset{cis}{=} CH - CH \overset{trans}{=} CH - COOH$	
Axit 9–đođexenic	$CH_3 - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	–
Axit panmitinoleic	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH \overset{cis}{=} CH - (CH_2)_7 - COOH$	–
Axit oleic	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH \overset{cis}{=} CH - (CH_2)_7 - COOH$	13 và 16
Axit riximoleic	$CH_3 - (CH_2)_5 - CHOH - CH_2 - CH \overset{cis}{=} CH - (CH_2)_7 - COOH$	50

(*) Ở 1mm Hg

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Tên	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ nóng chảy, °C
Axit petroxelinic	$CH_3-(CH_2)_{10}-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_4-COOH$	30
Axit linoleic	$CH_3-(CH_2)_4-(\overset{cis}{CH=CH}-CH_2)_2-(CH_2)_6-COOH$	–5
Axit linolenic	$CH_3-CH_2-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$	–11
Axit γ–linolenic	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_3-COOH$	–
Axit eleostearic	*cis-trans-trans* $CH_3-(CH_2)_3-(CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$	49
Axit gađoleic	$CH_3-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	–
Axit arachiđonic	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_4-(CH_2)_2-COOH$	–
Axit 5–đocosenoic	$CH_3-(CH_2)_{15}-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_3-COOH$	–
Axit eruxic	$CH_3-(CH_2)_7-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_{11}-COOH$	33,5
Axit necvonic	$CH_3-(CH_2)_7-\overset{cis}{CH=CH}-(CH_2)_{13}-COOH$	39

Các axit béo không no thường gặp nhất trong thành phần của glixerit là axit oleic, axit linoleic, axit linolenic...

Danh pháp

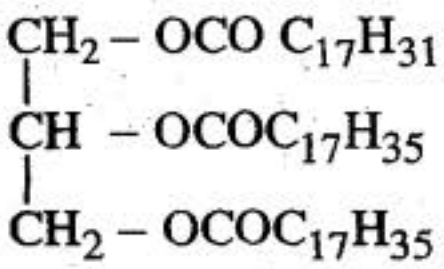
Glixerit của cùng một loại axit béo được gọi là *glixerit đồng nhất* (rất ít gặp loại này). Glixerit được cấu tạo bởi các axit béo khác nhau là *glixerit hỗn hợp* (loại này thường hay gặp trong tự nhiên).

Glixerit chứa ba gốc axit được gọi là *triglixerit*. Tên của các triglixerit được gọi theo quy tắc sau :

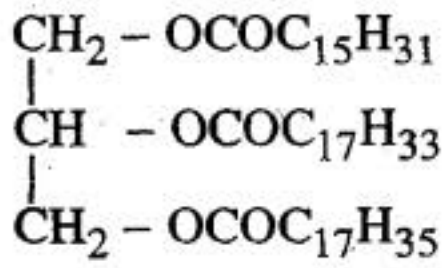
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 TẠI 31000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Tên các gốc axit được xếp theo thứ tự trong bảng chữ cái.

– Tên các gốc axit đứng trước có tiếp vĩ ngữ *–o* (thay *–ic* bằng *–o*), gốc axit đứng sau cùng có tiếp vĩ ngữ *in* (thay *–ic* bằng *–in*). Ví dụ :



Oleođistearin



Oleopanmitostearin

b) Sáp

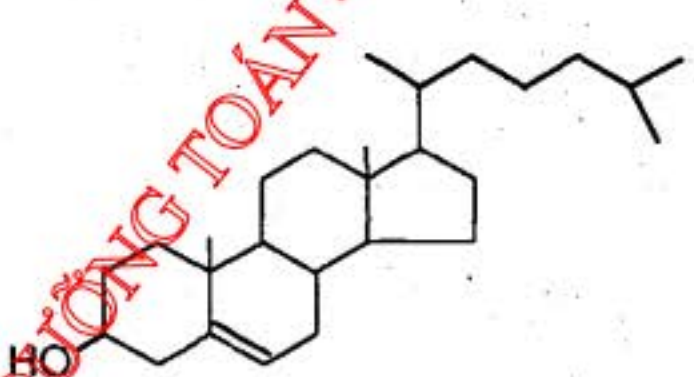
Sáp chứa chủ yếu các este thiên nhiên của axit béo và ancol bậc một mạch không nhánh. Các axit béo thường gặp trong thành phần của sáp là axit panmitic, stearic, oleic... Các ancol được biết là :

$CH_3(CH_2)_{14}\ CH_2OH$	Ancol xetilic
$CH_3\ (CH_2)_{24}\ CH_2OH$	Ancol xerilic (hexacosanol)
$CH_3\ (CH_2)_{26}\ CH_2OH$	Ancol montanilic (octacosanol)
$CH_3(CH_2)_{28}\ CH_2OH$	Ancol minixilic (tricontanol)

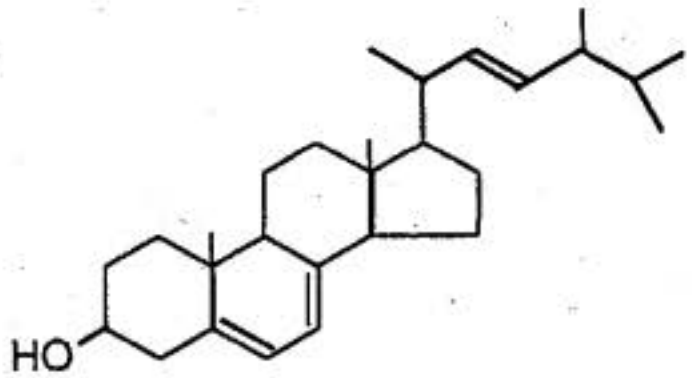
Ví dụ thành phần chủ yếu của sáp ong là este của axit panmitic và ancol minixilic : $CH_3(CH_2)_{14}COO\ CH_2\ (CH_2)_{28}\ CH_3$

c) Stearit

Stearit là este của axit béo với ancol mạch vòng. Axit béo thường gặp trong thành phần cấu tạo của stearit là axit panmitic, stearic, oleic... Ancol vòng là sterol. Đại diện quan trọng của sterol là cholesterol và ecgosterol :



Cholesterol



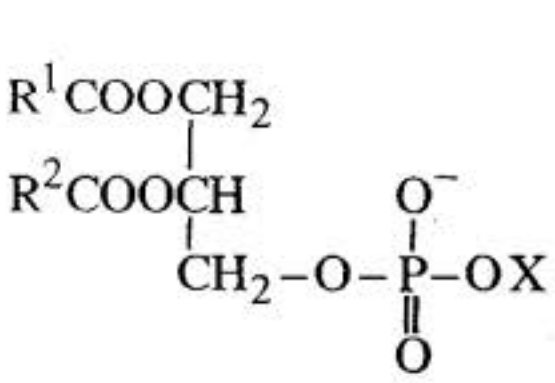
Ecgosterol

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ, HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

2. Lipit phức tạp

Trong nhóm này ta xét hai loại hợp chất chính : *Photpholipit* và *glicolipit*

a) Photpholipit (còn gọi là *photphoglixerit* hay *phophotit*) : Photpholipit là este của glixerin với axit béo và đẫn xuất của axit photphoric :



X: $CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$

: $CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$

: $CH_2CH(NH_2)COOH$

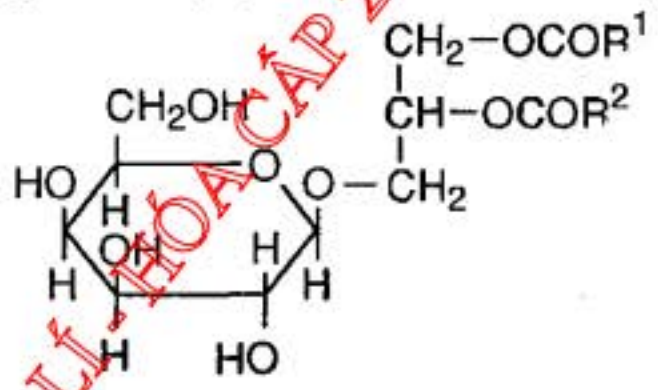
: $CH_2CH(OH)COOH$

...

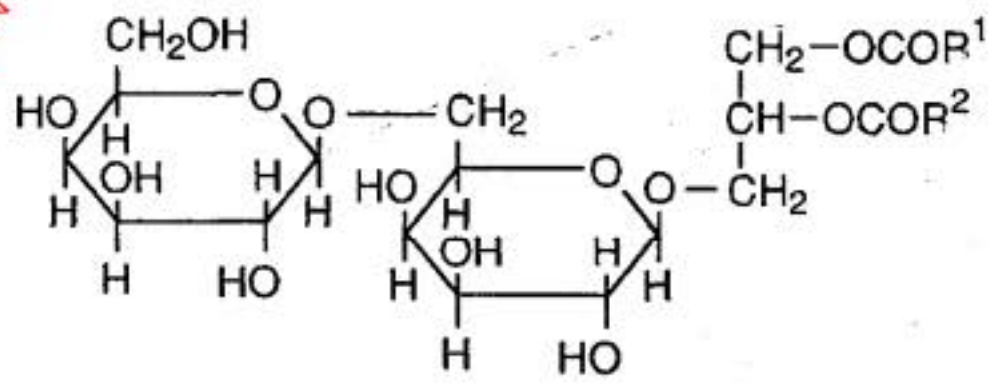
Các axit béo trong thành phần của photpholipit thường là axit panmitic, axit stearic, axit béo không no...

b) Glicolipit (còn gọi là glicozyldiglixerit)

Tiêu biểu trong nhóm này có monogalactozyldiglixerit (I) và digalactozyldiglixerit (II) :



(I)



(II)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

II – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Trạng thái thiên nhiên

– Dầu thực vật có nhiều trong hạt và quả của cây có dầu như hạt lạc (đậu phộng), vừng (mè), đậu tương, thầu dầu, cùi dừa... Hàm lượng dầu (tính theo % khối lượng khô) của hạt thầu dầu khoảng 65 – 70%, hạt lạc 40 – 60%, hạt vừng 48–63%, cùi dừa khoảng 42%...

– Mỡ động vật tập trung nhiều trong các mô mỡ, hàm lượng mỡ trong mô mỡ khoảng 97%.

– Sáp có ở thực vật và động vật. Ở thực vật sáp tạo thành lớp mỏng bao phủ trên bề mặt lá, thân, quả của nhiều loại cây. Sáp có tác dụng giữ cho lá và quả không bị thấm nước, không bị khô và ngăn ngừa sự xâm nhập của vi sinh vật. Sáp thường gặp ở động vật là sáp ong, sáp lông cừu...

– Sterit có trong một số bộ phận của cơ thể người, động vật và thực vật.

– Photpholipit có trong cơ thể người động vật (trong lòng đỏ trứng, gan, tim...), trong thực vật (trong hạt đậu, hạt hướng dương...).

– Glicolipit gặp phổ biến trong thực vật (lá...).

2. Tính chất vật lí

Dầu thực vật ở trạng thái lỏng, vì chứa hàm lượng khá lớn gốc axit béo không no. Ví dụ dầu bông chứa 27% panmitođilinolein, 17% triolein, 17% panmitooleolinolein...

Ở điều kiện thường một số mỡ động vật (mỡ bò, mỡ cừu...) ở trạng thái rắn. Chất béo rắn thường không có nhiệt độ nóng chảy xác định, nhiệt độ nóng chảy của chúng nằm trong một giới hạn rộng. Một số chất béo rắn có điểm nóng chảy kép. Ví dụ tristearin nóng chảy ở 71°C, sau khi làm lạnh cho đông đặc tristearin nóng chảy ở 55°C, làm lạnh tiếp tristearin lại nóng chảy ở 71°C. Có sự khác nhau về nhiệt độ nóng chảy như vậy là do có sự thay đổi trạng thái tinh thể của tristearin khi hóa rắn.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Sáp và stearit đều ở trạng thái rắn. Sáp ong nóng chảy ở 60 – 82°C, sáp cá voi (tách từ dầu cá voi) nóng chảy ở 42 – 47°C.

Dầu thực vật, mỡ động vật, sáp và stearit hầu như không tan trong nước, có thể tan trong một số dung môi hữu cơ (ete, ete dầu hỏa...)

III – TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Phản ứng hóa học quan trọng đối với lipit là phản ứng thủy phân (tương tự este) và phản ứng hiđro hóa.

1. Phản ứng thủy phân

Phản ứng thủy phân lipit có thể thực hiện trong điều kiện có xúc tác (axit hoặc bazơ), hoặc không cần xúc tác :

a) Thủy phân lipit không cần xúc tác

Đun nóng dầu mỡ với nước trong nồi hấp ở nhiệt độ cao và áp suất cao (220°C, 25at) thu được glixerin và hỗn hợp các axit béo :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR^1 \\ | \\ CH-OCOR^2 \\ | \\ CH_2-OCOR^3 \end{array} + 3H_2O \xrightarrow{t^o,\ p} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R^1COOH \\ R^2COOH \\ R^3COOH \end{array}$$

b) Thủy phân lipit nhờ xúc tác

Khi có mặt axit hoặc bazơ phản ứng thủy phân lipit xảy ra dễ dàng hơn, đặc biệt trong môi trường kiềm : (*)

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOR^1 \\ | \\ CH-OCOR^2 \\ | \\ CH_2-OCOR^3 \end{array} + 3NaOH \xrightarrow{t^o} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R^1COONa \\ R^2COONa \\ R^3COONa \end{array}$$

(*) Phản ứng thủy phân lipit trong cơ thể người và động vật được xúc tác bởi enzim lipaza ở 30–40°C.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Hỗn hợp muối natri của các axit béo được dùng để sản xuất xà phòng. Phản ứng thủy phân chất béo bằng dung dịch kiềm NaOH hoặc KOH được gọi là *"phản ứng xà phòng hóa"*

Số mg KOH dùng để xà phòng hóa hoàn toàn glixerit và trung hòa axit béo tự do có trong 1 gam lipit được gọi là chỉ số xà phòng hóa.

Trong thành phần của chất béo có chứa một lượng nhỏ axit béo tự do. Lượng axit béo tự đo được chuẩn độ bằng KOH. *Số mg KOH dùng để trung hòa các axit béo tự do trong 1 gam chất béo được gọi là chỉ số axit.* Chỉ số axit dùng để đánh giá độ tươi của các chất béo có trong thực phẩm. Chỉ số axit cao chứng tỏ chất béo không tươi, do đã bị thủy phân một phần.

Chỉ số este của chất béo là số mg KOH dùng để trung hòa axit béo liên kết với glixerin khi xà phòng hóa hoàn toàn 1 gam chất béo. Chỉ số este bằng hiệu số giữa chỉ số xà phòng hóa và chỉ số axit.

2. Phản ứng hiđro hóa lipit lỏng

Lipit lỏng chứa gốc axit béo không no. Khi đun nóng lipit lỏng với hiđro dưới áp suất cao trong nồi hấp và có Ni xúc tác xảy ra phản ứng cộng hiđro vào liên kết đôi cacbon – cacbon trong gốc axit. Ví dụ :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH-OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{33} \end{array} + 3H_2 \xrightarrow[t^o, p]{Ni} \begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

Triolein *Tristearin*

Sản phẩm thu được ở trạng thái rắn (lipit rắn) dùng để sản xuất bơ nhân tạo (gọi là *magarin)* từ dầu thực vật.

Lipit lỏng cũng có phản ứng cộng I_2 vào liên kết đôi cacbon – cacbon trong gốc axit béo không no, do vậy để biểu thị mức độ không no của lipit người ta dùng *chỉ số iot. Chỉ số iot là số gam iot phản*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

ứng với 100 gam chất béo. Chất béo có chỉ số iot càng cao, nhiệt độ nóng chảy càng thấp.

3. Sự ôi mỡ

Dầu mỡ để lâu ngày thường có mùi khét và hôi khó chịu, hiện tượng đó gọi là sự ôi mỡ. Quá trình ôi mỡ tăng nhanh ở điều kiện độ ẩm cao, nóng và có ánh sáng. Mỡ bị ôi do nhiều nguyên nhân khác nhau, nhưng chủ yếu do oxi không khí cộng vào liên kết đôi cacbon – cacbon trong gốc axit béo không no tạo thành peroxit, sau đó peroxit tiếp tục chuyển hóa thành hỗn hợp anđehit và axit cacboxylic có mùi khó chịu :

$$...-(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_m-... + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow ... - (CH_2)_n - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - \underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - (CH_2)_m - ... \rightarrow$$

$$... - (CH_2)_n - CH=O + O=CH - (CH_2)_m - ... + O_2 \rightarrow$$

$$... - (CH_2)_n\,COOH + HOOC - (CH_2)_m - ...$$

Khi cho dung dịch KI vào chất béo bị ôi, peroxit phản ứng với KI giải phóng I_2

Để biểu thị mức độ ôi của chất béo người ta dùng *chỉ số peroxit, đó là số gam iot được giải phóng ra bởi peroxit có trong 100 gam chất béo.*

IV – MỘT SỐ ỨNG DỤNG

Chất béo là thực phẩm quan trọng cung cấp nhiều năng lượng. Trong cơ thể khi bị oxi hóa 1 gam chất béo cung cấp 39,386 kJ, trong khi đó 1 gam protein cho 16,76 kJ, 1 gam gluxit cho 17,598 kJ.

Ngoài công dụng làm thực phẩm chất béo còn dùng để sản xuất xà phòng. Trong kĩ thuật một số dầu thực vật (dầu lanh, dầu bông...)

BỒI DƯỠNG HOÁ - LÍ - HOÁ CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

dùng để pha chế với chất màu trong kĩ nghệ sơn. Tác dụng của dầu thực vật là tạo lớp màng bền chắc cùng với chất màu nhờ phản ứng trùng hợp xảy ra ở gốc axit không no dưới tác dụng của oxi không khí.

§16.2 – GLUXIT (CACBOHIĐRAT)

Gluxit là một nhóm hợp chất hữu cơ quan trọng, phổ biến trong thiên nhiên, đặc biệt trong thực vật (chiếm trên 80% khối lượng khô).

Gluxit được chia thành các nhóm chính sau :

Monosaccarit (hay monozơ) : Monosaccarit là gluxit không có khả năng thủy phân thành gluxit đơn giản hơn. Công thức tổng quát của monosaccarit là $C_nH_{2n}O_n$. Ví dụ glucozơ, mannozơ, fructozơ... đều có công thức phân tử là $C_6H_{12}O_6$.

Oligosaccarit (hay oligozơ) : Oligosaccarit là những gluxit khi bị thủy phân hoàn toàn cho từ 2 đến 10 monosaccarit. Thuộc nhóm này có đisaccarit, trisaccarit, tetrasaccarit và pentasaccarit. Những đisaccarit tiêu biểu là saccarozơ, mantozơ, lactozơ... đều có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Polisaccarit (poliozơ) : Polisaccarit là những gluxit khi bị thủy phân hoàn toàn cho rất nhiều phân tử monosaccarit. Những polisaccarit thiên nhiên thường chứa từ 100 đến 3000 monosaccarit. Một số polisaccarit thiên nhiên tiêu biểu là tinh bột, xenlulozơ đều có công thức tổng quát là $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Heteropolisaccarit : Heteropolisaccarit là polisaccarit được cấu thành từ những đơn vị của hai hoặc nhiều loại monosaccarit khác nhau.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CAP 23 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

I – MONOSACCARIT

1. Phân loại

Ở dạng mạch hở monosaccarit thuộc loại hợp chất polihiđroxianđehit (thường gọi là *anđozơ)* hoặc polihiđroxixeton (thường gọi là *xetozơ) :*

$$HOCH_2(CHOH)_nCH=O \quad , \quad HOCH_2(CHOH)_n-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Anđozơ *Xetozơ*

Tùy theo số nguyên tử cacbon trong phân tử mà monosaccarit lại được phân thành từng nhóm chất : *Triozơ* (3C), *tetrozơ*, (4C), *pentozơ* (5C), *hexozơ* (6C), *heptozơ* (7C)... Phổ biến và quan trọng nhất là *hexozơ* (anđohexozơ, xetohexozơ) và *pentozơ* (anđopentozơ, xetopentozơ).

Những anđohexozơ phổ biến nhất là glucozơ, mannozơ, galactozơ... Chúng đều có công thức cấu tạo hóa học $HOCH_2-(CHOH)_4-CH=O$, nhưng khác nhau về cấu trúc không gian. Xetohexozơ quan trọng nhất là fructozơ : $HOCH_2-(CHOH)_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$.

Anđopentozơ thường gặp là arabinozơ và ribozơ, chúng đều có công thức cấu tạo hóa học $HOCH_2-(CHOH)_3-CH=O$ nhưng cũng khác nhau về cấu trúc không gian.

2. Trạng thái thiên nhiên

Glucozơ có trong hầu hết các bộ phận của cơ thể thực vật : quả, hoa, rễ, thân, lá và có nhiều nhất trong quả chín (đặc biệt trong quả nho chín nên glucozơ còn được gọi là đường nho). Trong mật ong hàm lượng glucozơ chứa trên 30%. Máu người luôn chứa một hàm lượng glucozơ không đổi là 0,1%. Glucozơ là thành phần cấu tạo của

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TỔ 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

nhiều loại polisaccarit quan trọng (tinh bột, xenlulozơ, glicogen) và một số đisaccarit phổ biến (saccarozơ, mantozơ, lactozơ).

Mannozơ ở dạng tự do có trong vỏ quả cam, chanh, quýt. Galactozơ nằm trong thành phần cấu tạo của một số oligosaccarit như lactozơ (đisaccarit), rafinozơ (trisaccarit). Fructozơ tự do có trong quả chín ngọt, trong mật ong (chứa khoảng 40% fructozơ). Fructozơ còn là thành phần cấu tạo nên một số oligosaccarit (saccarozơ, rafinozơ) và polisaccarit (inulin).

Arabinozơ ở dạng tự do có trong gỗ họ cây lá kim (tùng, thông), hoặc ở dạng liên kết trong một số polisaccarit thực vật. Ribozơ nằm trong thành phần cấu tạo của axit ribonucleic (ARN) (xem §17.4).

3. Cấu trúc

a) Cấu trúc dạng mạch hở của anđohexozơ, xetohexozơ và anđopentozơ

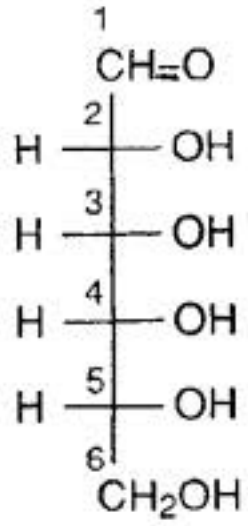
– Các *anđohexozơ* có công thức cấu tạo hóa học :

$$\overset{6}{H}O\overset{5}{C}H_2 - \overset{4}{C}HOH - \overset{3}{C}HOH - \overset{2}{C}HOH - \overset{1}{C}HOH - CH = O$$

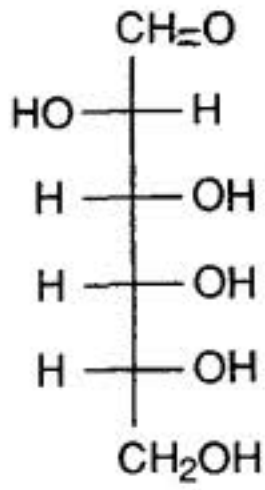
Trong phân tử có 4 nguyên tử cacbon bất đối xứng ($\overset{*}{C}_2$, $\overset{*}{C}_3$, $\overset{*}{C}_4$, $\overset{*}{C}_5$) nên anđohexozơ tồn tại dưới dạng 16 đồng phân quang học ($2^4 = 16$) ; trong đó có 8 đồng phân quang học dãy D và 8 đồng phân quang học dãy L. Các đồng phân quang học đó thường được biểu diễn bằng công thức chiếu Fisơ (Fisher), ví dụ công thức chiếu của 8 đồng phân dãy D(*):

(*) Nhóm OH ở C_5 nằm ở phía bên phải mạch C nên 8 đồng phân quang học này được xếp vào dãy D, tương ứng với cấu trúc của D –(+) – glixeranđehit $HOCH_2 - CHOH - CH = O$. Dấu (+) hoặc (–) chỉ chiều quay mặt phẳng phân cực của ánh sáng sang phải hoặc trái.

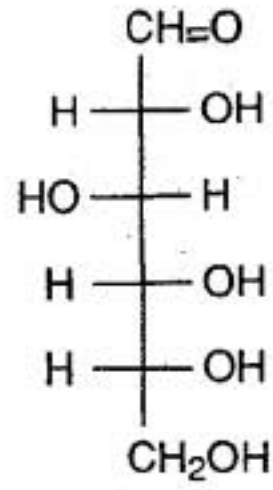
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2&3 10 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



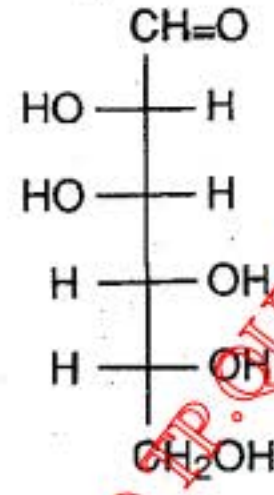
D (+) - Anlozơ



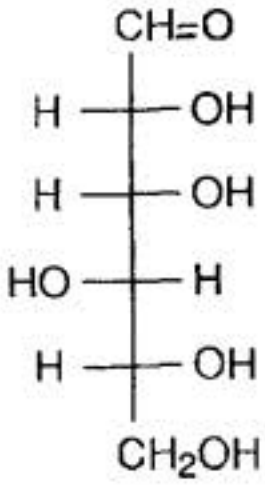
D (+) - Antrozơ



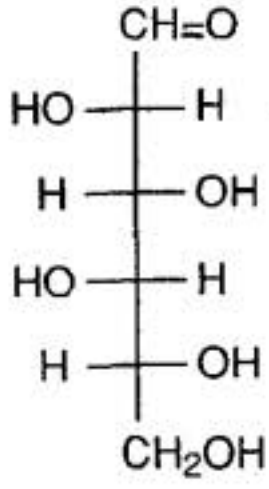
D (+) - Glucozơ



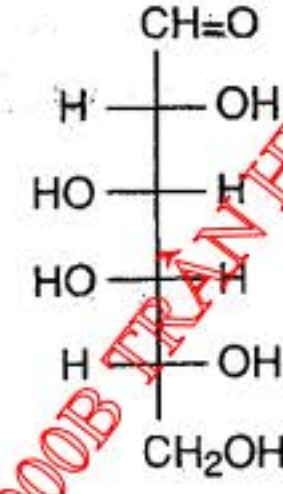
D (+) - Mannozơ



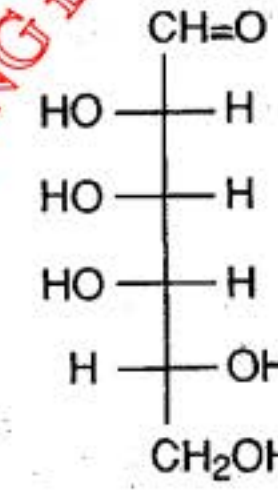
D (-) - Gulozơ



D (-) - Idozơ

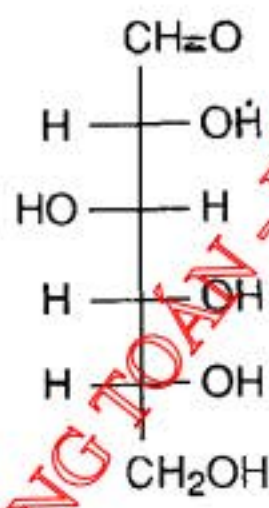


D (+) - Galactozơ

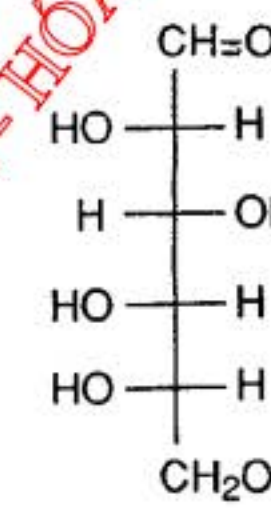


D (+) - Talozơ

Các anđohexozơ thiên nhiên đều thuộc dãy D. Mỗi đồng phân quang học dãy D có một đồng phân đối quang thuộc dãy L. Ví dụ cặp đối quang D – và L – glucozơ, D– và L– mannozơ :

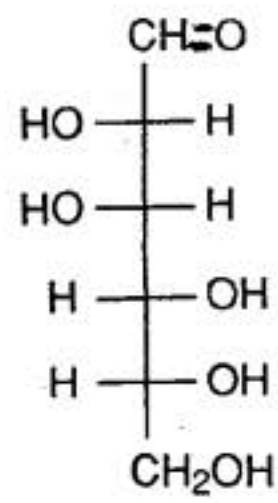


D (+) - Glucozơ

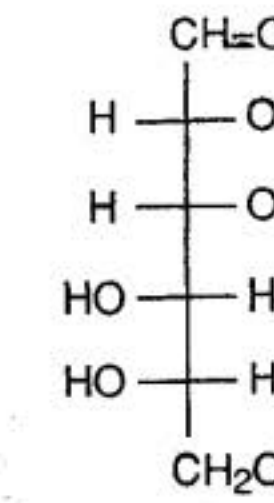


L (-) - Glucozơ

Cặp đối quang



D (+) - Mannozơ



L (-) - Mannozơ

Cặp đối quang

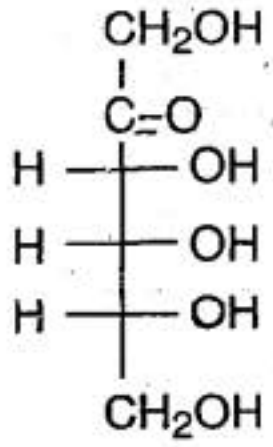
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 1+2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Những anđohexozơ chỉ khác nhau về cấu trúc không gian (cấu hình) ở một nguyên tử C^* được gọi là đồng phân *epime* của nhau. Ví dụ các cặp đồng phân epime ở C_2^* là D–glucozơ và D–mannozơ, D–anlozơ và D–antrozơ..., ở C_4^* là D–glucozơ và D–galactozơ...

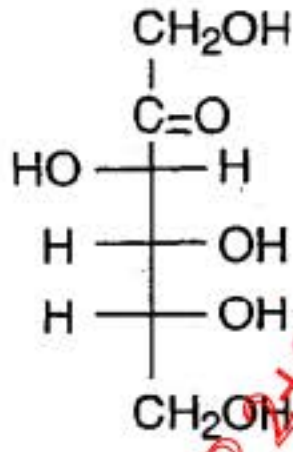
– Các *xetohexozơ* có công thức cấu tạo hóa học

$$\overset{6}{HOCH_2} - \overset{5}{CHOH} - \overset{4}{CHOH} - \overset{3}{CHOH} - \overset{2}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}} - \overset{1}{CH_2OH}$$

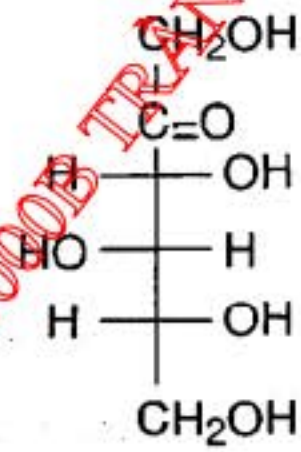
Trong phân tử có 3 nguyên tử C bất đối xứng (C_3^*, C_4^*, C_5^*) nên xetohexozơ có $2^3 = 8$ đồng phân quang học (4 đồng phân dãy D và 4 đồng phân dãy L). Bốn đồng phân dãy D có cấu trúc sau :



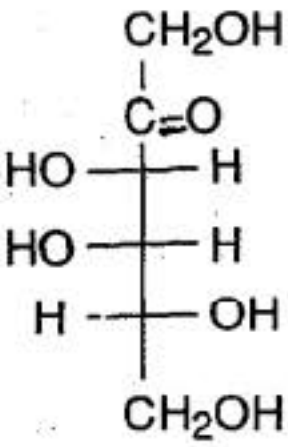
D - Pxicozơ



D - Fructozơ



D - Sobozơ

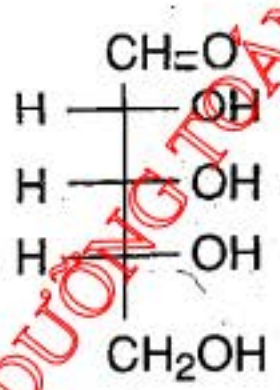


D - Tagalozơ

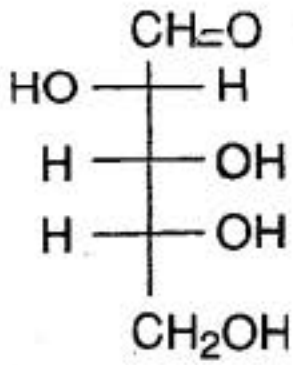
Xetohexozơ quan trọng nhất là D(–)–fructozơ.

– Các *anđopentozơ* $\overset{5}{HOCH_2} - \overset{4}{CHOH} - \overset{3}{CHOH} - \overset{2}{CHOH} - \overset{1}{CH=O}$

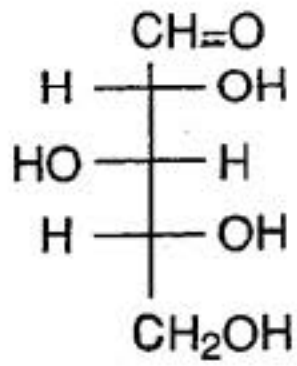
cũng có $2^3 = 8$ đồng phân quang học, trong đó có 4 đồng phân dãy D và 4 đồng phân dãy L. Bốn đồng phân dãy D có cấu trúc :



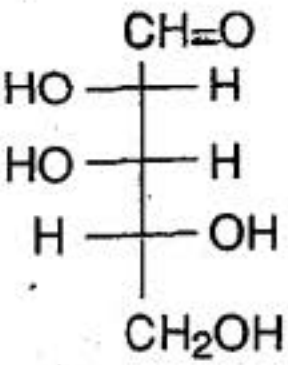
D (–) - Ribozơ



D (–) - Arabinozơ



D (+) - Xilozơ

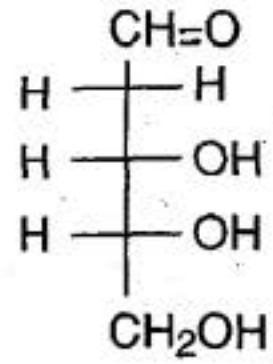


D (–) - Lixozơ

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

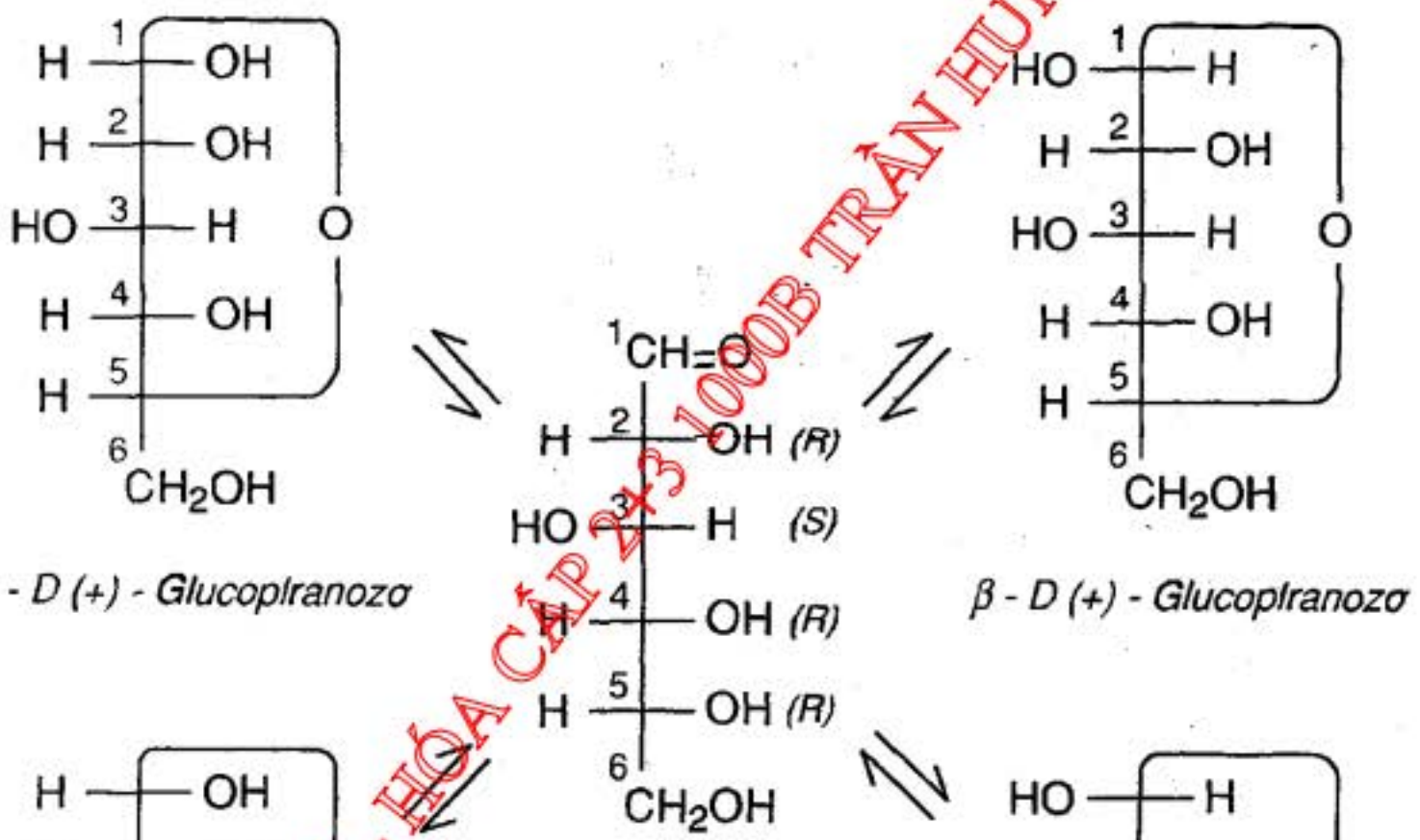
Trong tự nhiên arabinozơ tồn tại chủ yếu ở dạng L (+) –arabinozơ.

Khi thay thế nhóm OH ở nguyên tử C_2 của D (–) – ribozơ bằng nguyên tử H ta được hợp chất D (–) – 2 – đeoxiribozơ, chất này nằm trong thành phần cấu tạo của ADN (axit đeoxiribonucleic, xem §17.4)



D (-) -2- Đeoxiribozơ

b) Cấu trúc dạng vòng của anđohexozơ, xetohexozơ và anđo pentozơ

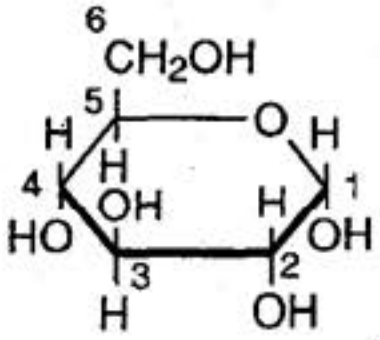


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

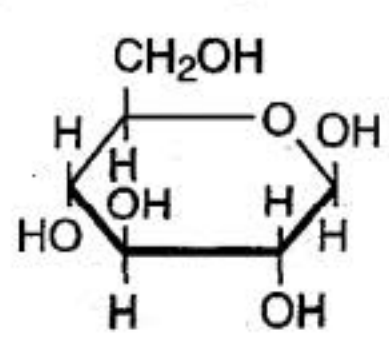
Ở trạng thái rắn các anđohexozơ, xetohexozơ và anđopentozơ đều ở dạng mạch vòng. Trong nước chúng tồn tại ở hai dạng : Dạng mạch vòng(*) (5 và 6 cạnh) và dạng mạch hở nằm trong một cân bằng, trong đó dạng mạch vòng là chủ yếu. Ví dụ dạng vòng 5 và 6 cạnh của D–glucozơ (xem sơ đồ trên).

Quá trình vòng hóa xảy ra do kết quả của phản ứng cộng nguyên tử H trong nhóm OH ở nguyên tử C_5 hoặc C_4 vào nhóm $-CH = O$. Nhóm –OH sinh ra ở C_1 được gọi là nhóm hiđroxyl *semiaxetal*. Dạng vòng có nhóm OH semiaxetal nằm cùng phía với OH ở C_5 là dạng α, dạng β có nhóm OH semiaxetal nằm trái phía với OH ở C_5. Dạng α và β là hai đồng phân *anome*, đó là hai đồng phân chỉ khác nhau về vị trí không gian của nhóm OH ở nguyên tử C_1.

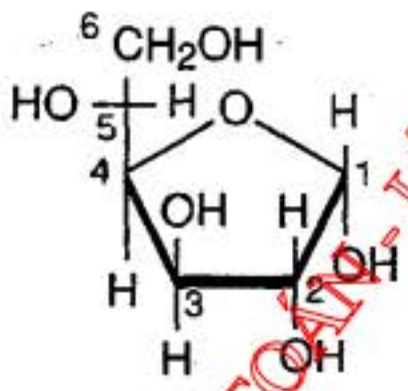
Dạng vòng thường được biểu thị theo công thức Havooc (Haworth) (vòng 5 hoặc 6 cạnh được quy ước nằm trong một mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng trang giấy, cạnh tô đậm ở gần phía người quan sát):



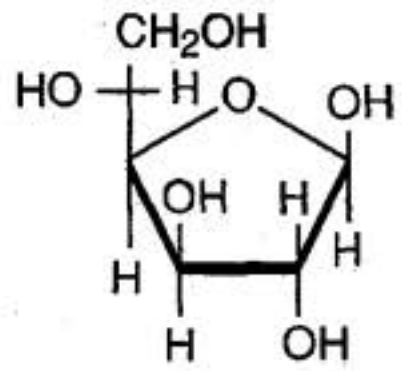
α - D - Glucopiranozơ



β - D - Glucopiranozơ

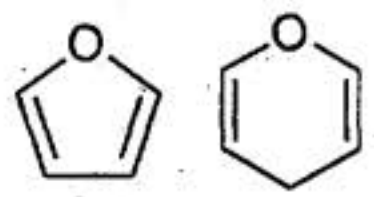


α - D - Glucofuranozơ



β - D - Glucofuranozơ

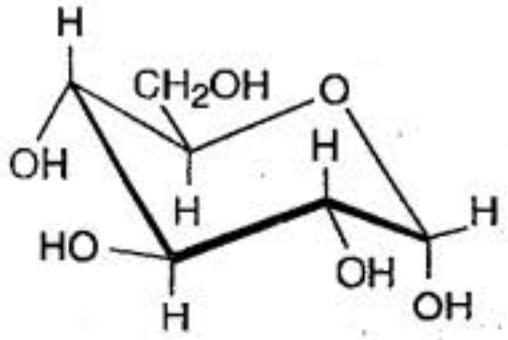
(*) Dạng vòng 5 cạnh và 6 cạnh của monosaccarit được gọi là furanozơ và piranozơ, vì tương tự vòng furan và piran :



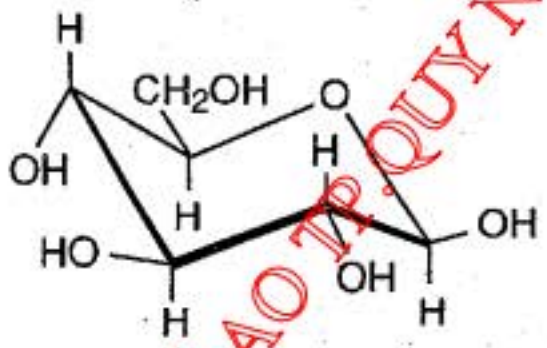
Furan *Piran*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong thực tế α–D–glucopiranozơ và β–D–glucopiranozơ tồn tại ở cấu dạng ghế, còn các nhóm nguyên tử (–OH),(–CH_2OH) thường nằm ở vị trí *e* (tương tự cấu dạng ghế của xiclohexan và các dẫn xuất của nó) :

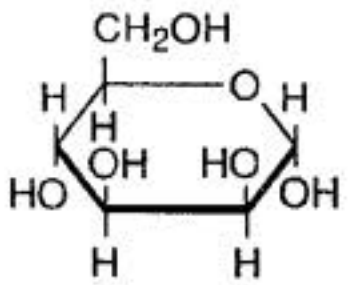


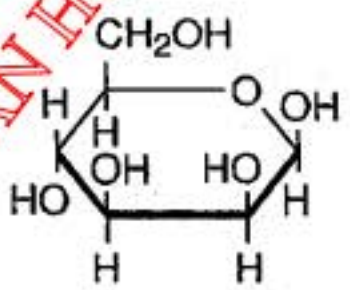
α - D - Glucopiranozơ

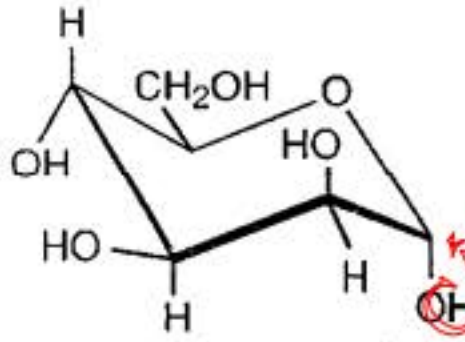


β - D - Glucopiranozơ

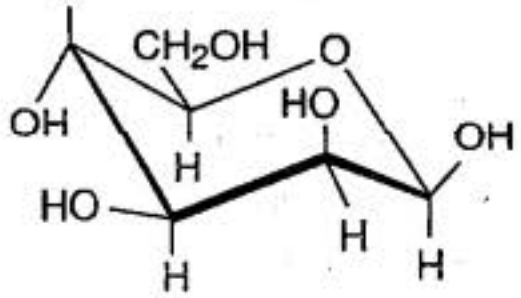
– Mannozơ và galactozơ cũng có cấu tạo dạng vòng và tồn tại ở cấu dạng ghế :



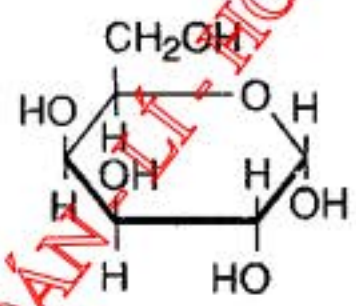


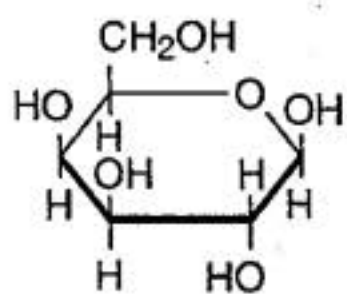


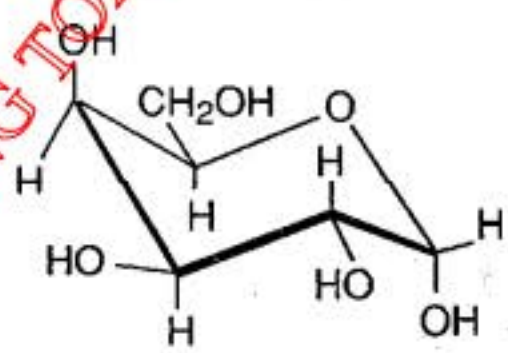
α - D - Mannopiranozơ



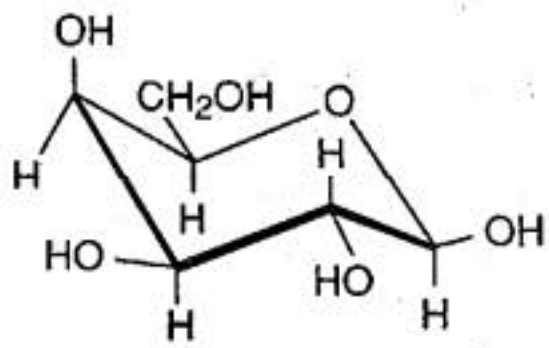
β - D - Mannopiranozơ







α - D - Galactopiranozơ

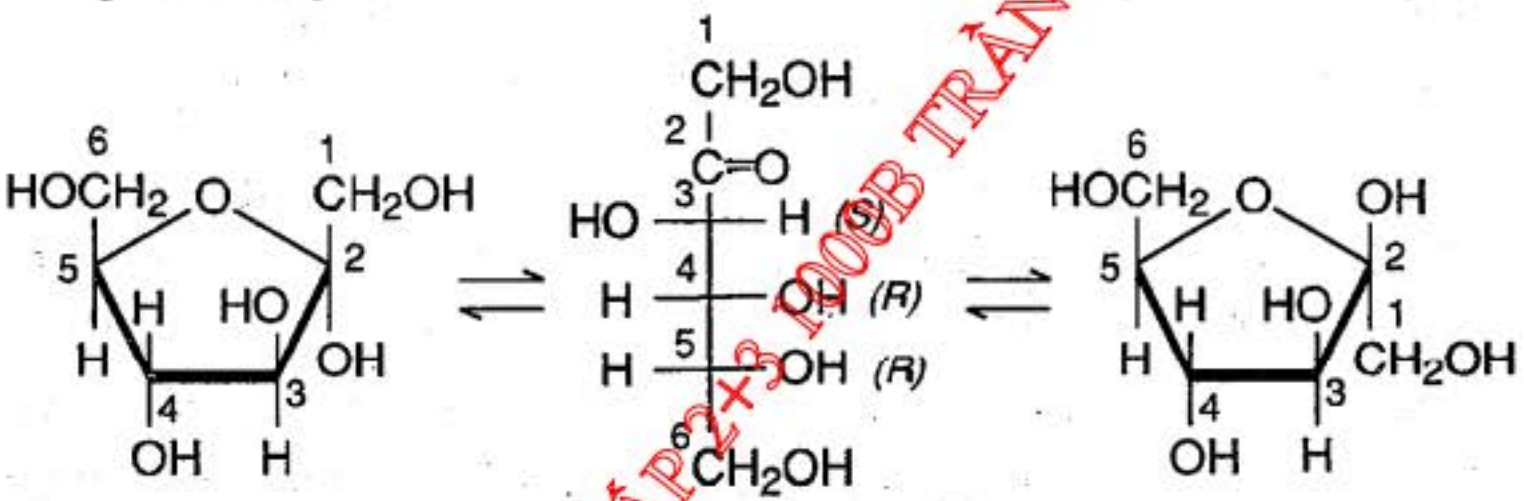


β - D - Galactopiranozơ

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

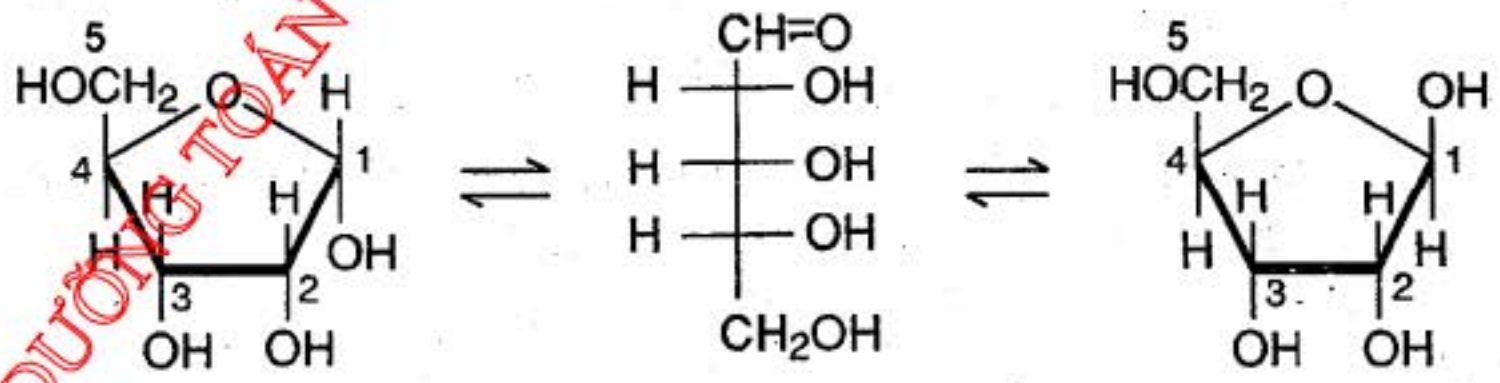
Tùy theo từng monosaccarit mà năng lượng của đồng phân anome α và β có khác nhau, do đó hàm lượng của từng đồng phân trong cân bằng cũng khác nhau. Đồng phân nào có năng lượng nhỏ sẽ chiếm hàm lượng cao hơn. Ví dụ đối với D–glucozơ và D–galactozơ đồng phân β có năng lượng nhỏ hơn đồng phân α nên tỉ lệ đồng phân α/β đều xấp xỉ bằng 36/64 ; trong khi đó tỉ lệ đồng phân α/β của D–mannozơ là 68/32, vì đồng phân α có năng lượng nhỏ hơn đồng phân β.

Xetohexozơ cũng có cấu trúc dạng vòng 5 và 6 cạnh. Ví dụ D– fructozơ có α–và β–D–fructopiranozơ, α–và β–D–fructofuranozơ. Dạng vòng 5 cạnh của fructozơ quan trọng hơn, vì nó nằm trong thành phần cấu tạo của saccarozơ. Trong nước, dạng mạch hở và dạng vòng nằm trong cân bằng :



α - D - Fructofuranozơ *β - D - Fructofuranozơ*

Anđopentozơ tương tự anđohexozơ, các anđopentozơ cũng tồn tại đồng thời ở dạng mạch vòng 5 và 6 cạnh. Trong nước, dạng mạch vòng và hở cùng nằm trong một cân bằng. Ví dụ :

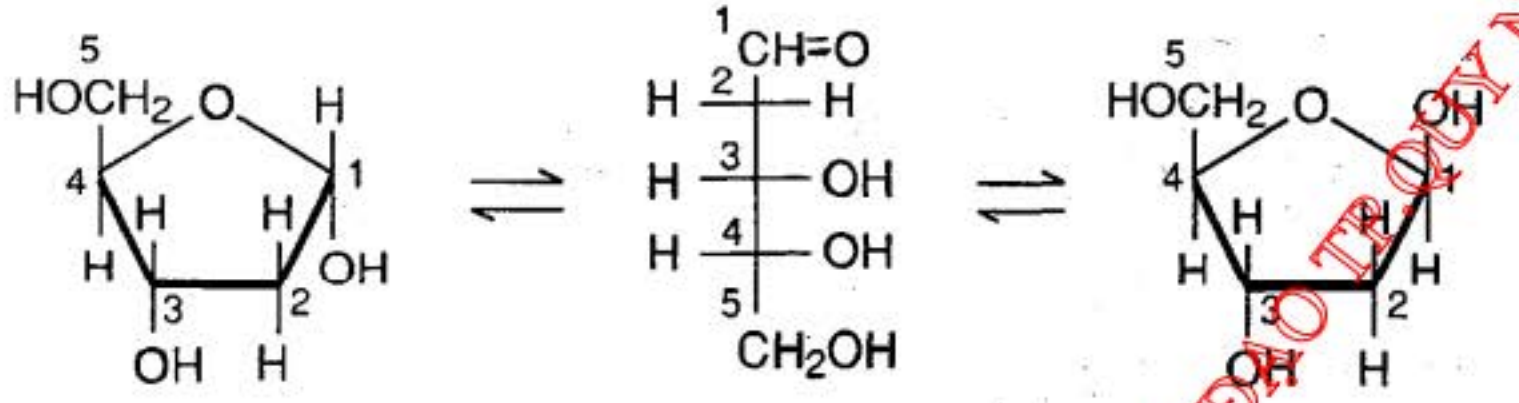


α - D - Ribofuranozơ *D - Ribozơ* *β - D - Ribofuranozơ*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 P.000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Trong phân tử ARN (axit ribonucleic) D–ribozơ tồn tại ở dạng vòng β–D–ribofuranozơ.

D–Đeoxiribozơ cũng có cấu trúc vòng :



α - D - Đeoxiribofuranozơ *D - Đeoxiribozơ* *β - D - Đeoxiribofuranozơ*

Trong phân tử ADN (axit đeoxiribonucleic), D–đeoxiribozơ tồn tại ở dạng đồng phân β–D–đeoxiribofuranozơ.

4. Tính chất vật lí

Các monosaccarit đều ở trạng thái rắn, không màu, dễ tan trong nước, ít tan trong ancol, hầu như không tan trong các dung môi hữu cơ thông thường (ete, benzen, clorofom...).

Các đồng phân anome của monosaccarit có nhiệt độ nóng chảy khác nhau và đều làm quay mặt phẳng phân cực của ánh sáng sang phải (kí hiệu bằng dấu (+)) hoặc sang trái (kí hiệu bằng dấu (–)). Ví dụ α– và β– glucozơ có nhiệt độ nóng chảy tương ứng là 146°C và 150°C, góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20(*)}$ bằng 112° và 18,7°. Khi hòa tan một trong hai đồng phân (α hoặc β) vào nước, sau khi đạt trạng thái cân bằng α ⇌ β dung dịch có $[\alpha]_D^{20}$ = 52,7°. α– và β– Mannozơ có nhiệt độ nóng chảy tương ứng 133°C và 132°C, góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20(*)}$ tương ứng 29,3° và –17°, ở trạng thái cân bằng α ⇌ β dung dịch có $[\alpha]_D^{20\,(*)}$ = 14,2°.

(*) Dung dịch nước.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 THẦY HÙNG ĐẠO TẠO QUY NHƠN

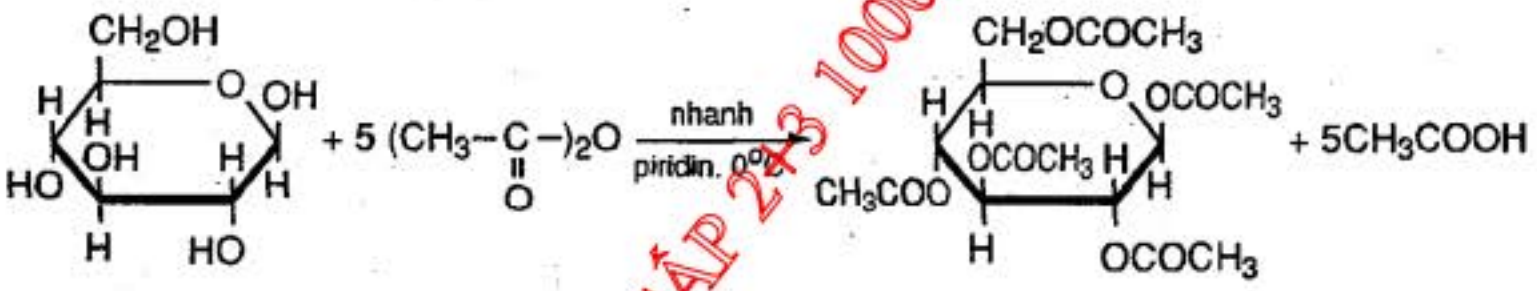
Các monosaccarit đều có vị ngọt, fructozơ ngọt hơn glucozơ khoảng 2,4 lần và ngọt hơn galactozơ khoảng 5,5 lần.

5. Tính chất hóa học

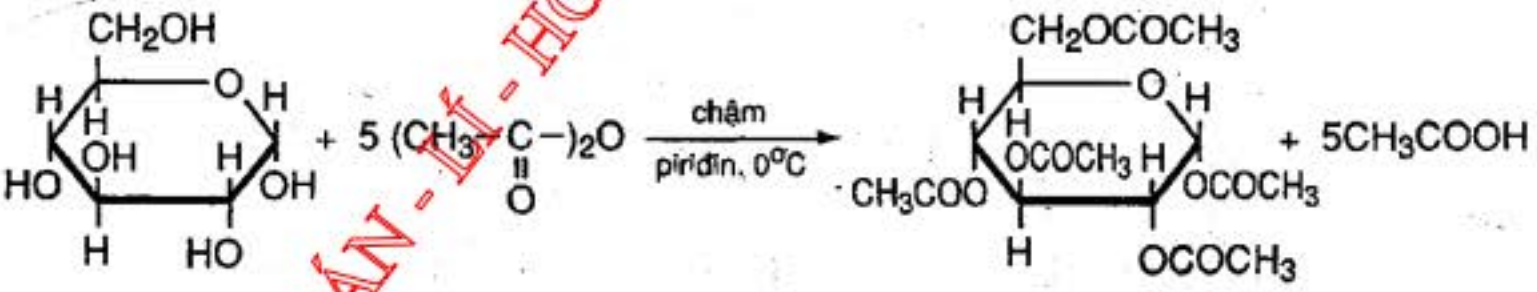
a) Phản ứng của các nhóm hiđroxyl

– *Phản ứng tạo phức chất với $Cu(OH)_2$.* Tương tự poliancol, monosaccarit phản ứng với $Cu(OH)_2$ trong môi trường kiềm cho dung dịch hợp chất phức màu xanh lam.

– *Phản ứng tạo thành este.* Các nhóm –OH của monosaccarit có thể chuyển thành nhóm chức este bằng cách cho monosaccarit phản ứng với dẫn xuất của axit cacboxylic như clorua axit, anhiđrit axit. Để tạo ra este của axit axetic thường cho monosaccarit phản ứng với anhiđrit axetic và có xúc tác bazơ yếu như natri axetat hoặc piriđin. Ví dụ :



β - D - Glucopiranozơ *β - D - Glucopiranozơ pentaaxetat*



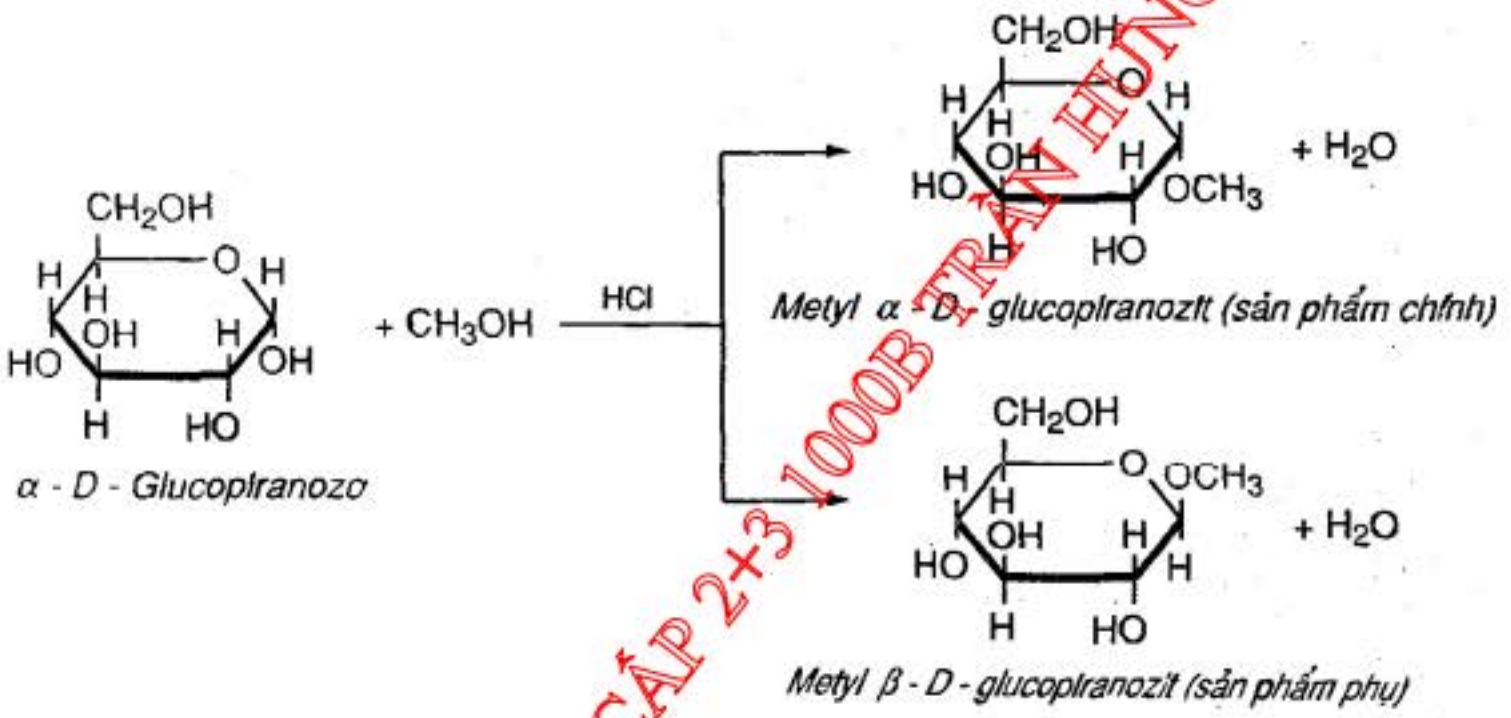
α - D - Glucopiranozơ *α - D - Glucopiranozơ pentaaxetat*

Ở 0^oC phản ứng axetyl hóa xảy ra nhanh hơn sự chuyển đổi giữa hai đồng phân anome ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) nên đồng phân α và β tạo thành các pentaaxetat tương ứng. Ở nhiệt độ cao hơn, sự chuyển đổi qua lại giữa hai đồng phân anome xảy ra nhanh hơn nên khi axetyl hóa

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

α–D–glucopiranozơ thu được chủ yếu β–D–glucopiranozơ pentaaxetat, do nhóm OH ở vị trí equatorial của đồng phân β phản ứng nhanh hơn nhóm OH ở vị trí axial của đồng phân α.

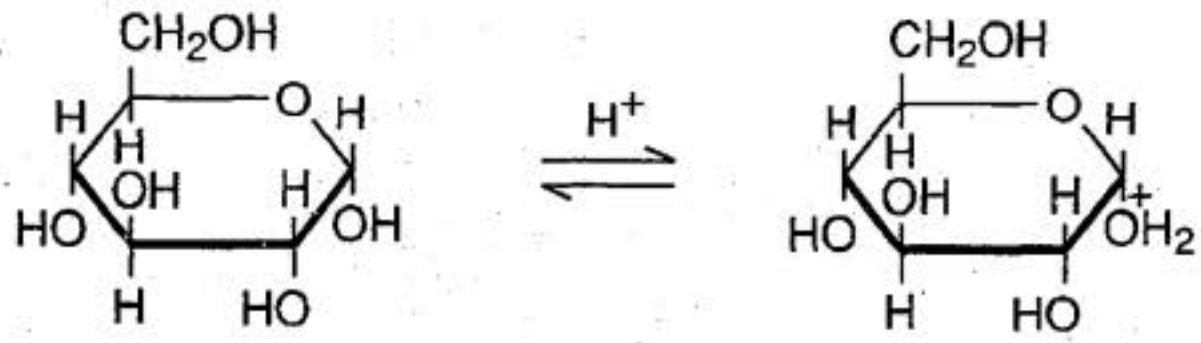
– *Phản ứng tạo thành glicozit*. Do ảnh hưởng bởi nguyên tử oxi trong vòng nên nhóm OH semiaxetal có khả năng phản ứng cao hơn những nhóm OH khác. Vì vậy khi đun nóng monosaccarit với ancol có HCl khan xúc tác, chỉ nhóm OH semiaxetal được thay thế bởi nhóm OR, tạo ra *liên kết glicozit* C–OR ; các hợp chất sinh ra có tên chung là *glicozit*. Ví dụ :



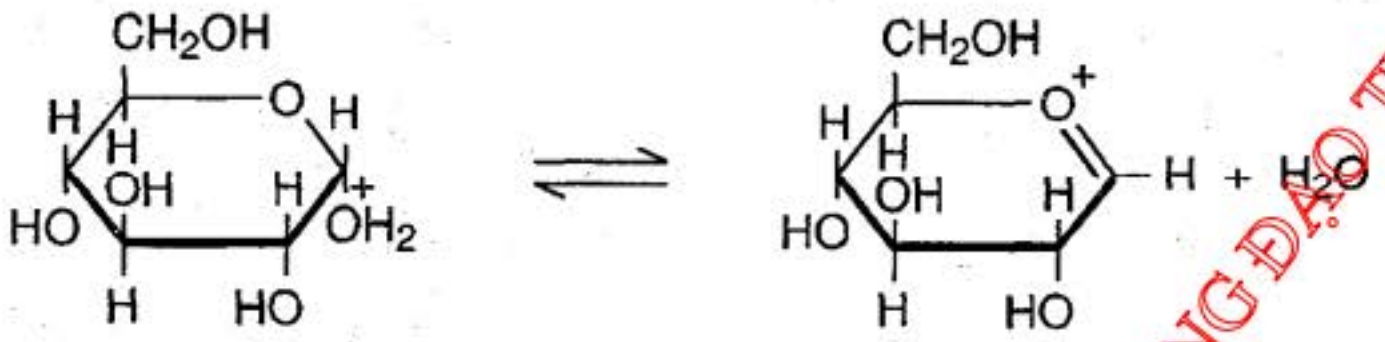
Tiến hành phản ứng tương tự đối với các monosaccarit khác ta được các glicozit tương tứng như metyl D–mannopiranozit, metyl D–galactopiranozit, metyl D–fructofuranozit...

Phản ứng tạo thành các glicozit, ví dụ metyl α–D–glucopiranozit, xảy ra theo cơ chế sau :

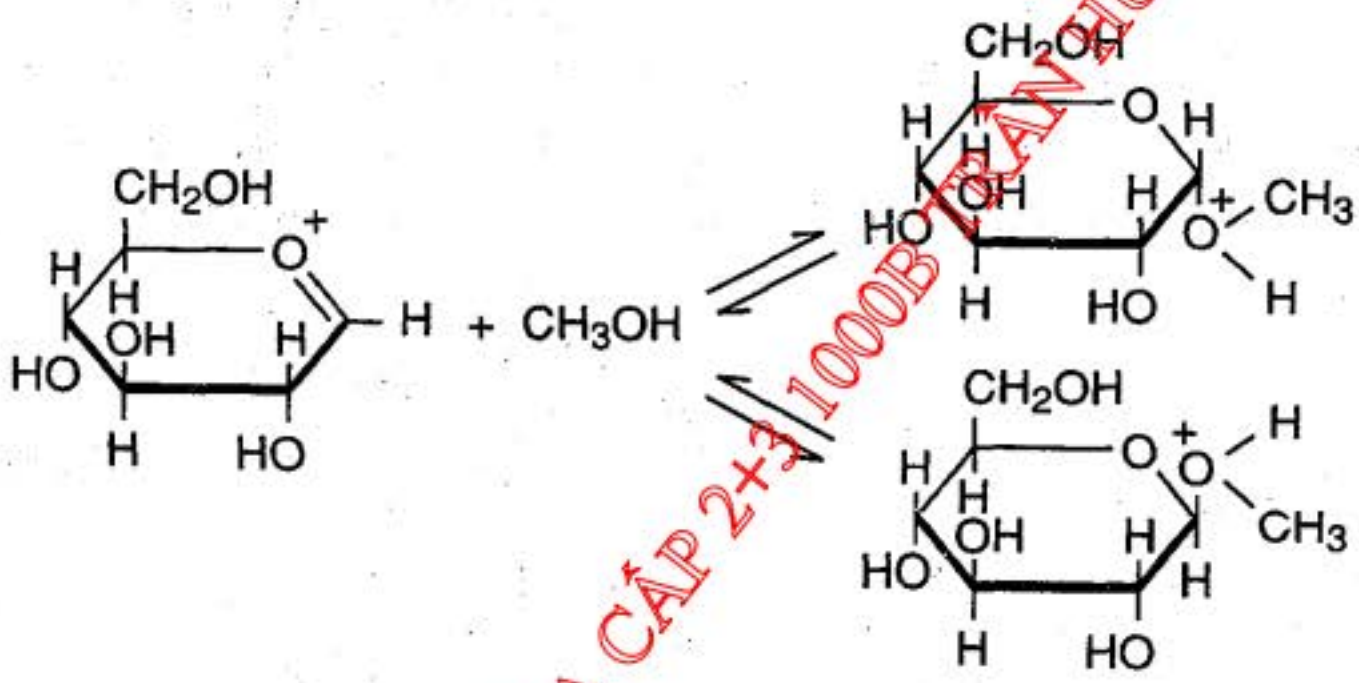
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



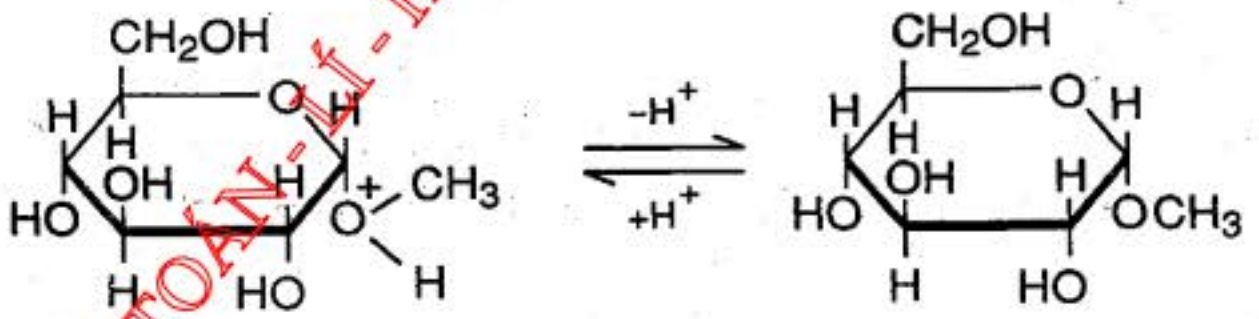
a)



b)



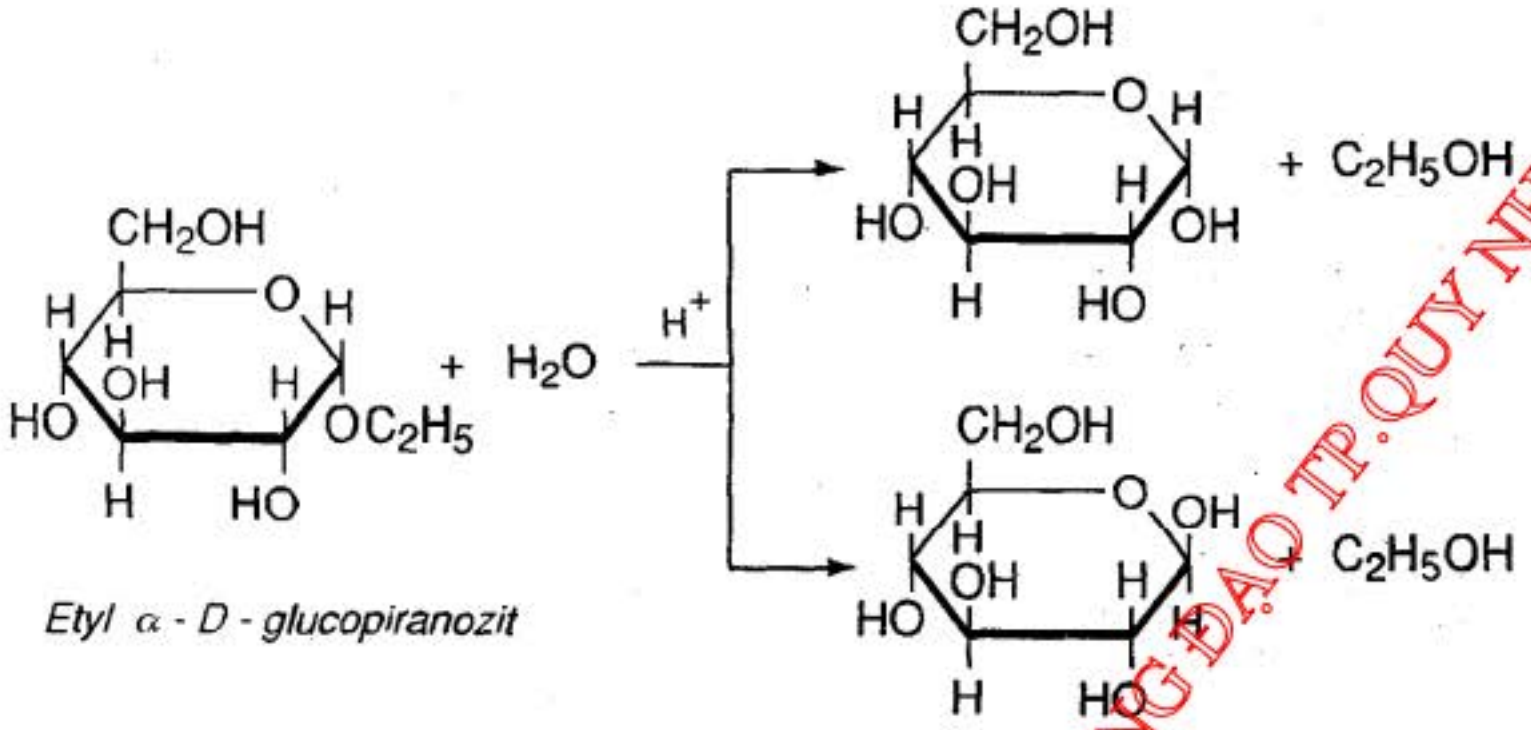
c)



(d)

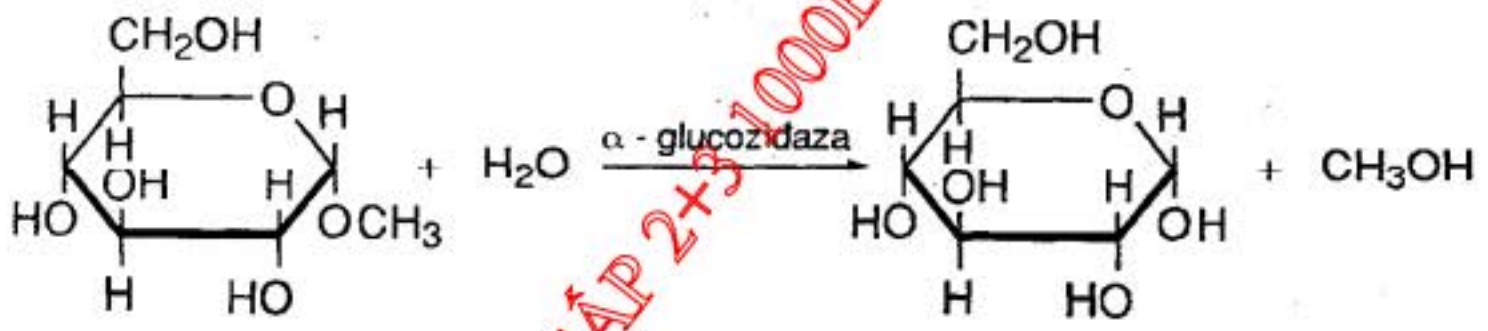
Các glicozit bền trong môi trường bazơ, không có khả năng mở vòng nên không có phản ứng tráng bạc..., nhưng dễ bị thủy phân trong dung dịch axit loãng hoặc xúc tác bởi enzim. Ví dụ :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 | 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

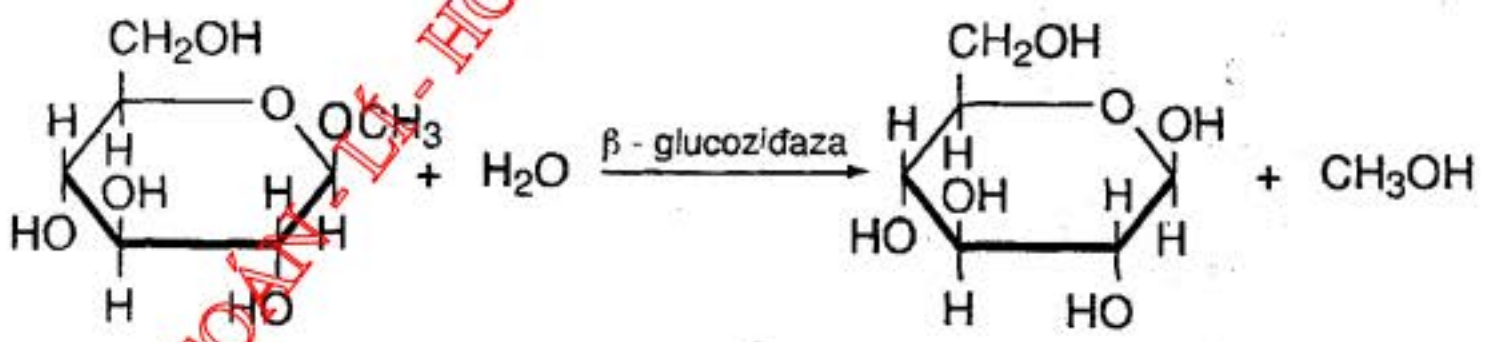


Etyl α - D - glucopiranozit

Khác với xúc tác axit, mỗi enzim chỉ xúc tác cho phản ứng thủy phân một glicozit có cấu trúc xác định, ví dụ enzim α–glucoziđaza chỉ xúc tác cho phản ứng thủy phân các α–glucozit, còn enzim β–glucoziđaza xúc tác cho phản ứng thủy phân các β–glucozit :



Metyl α - D - glucopiranozit *α - D - glucopiranoza*

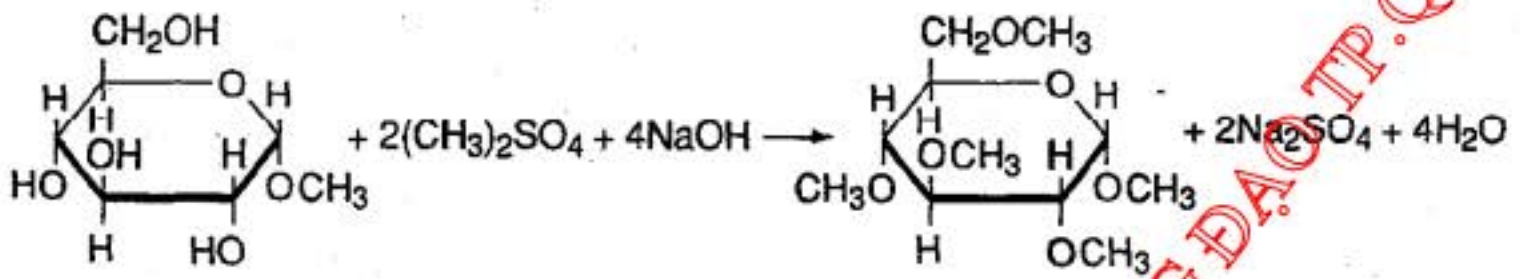


Metyl β - D - glucopiranozit *β - D - glucopiranoza*

– *Phản ứng tạo thành ete* Trong điều kiện có xúc tác axit, trừ nhóm OH semiaxetal, các nhóm OH còn lại trong phân tử monosaccarit không phản ứng với ancol. Để tạo thành ete cần dùng các tác nhân

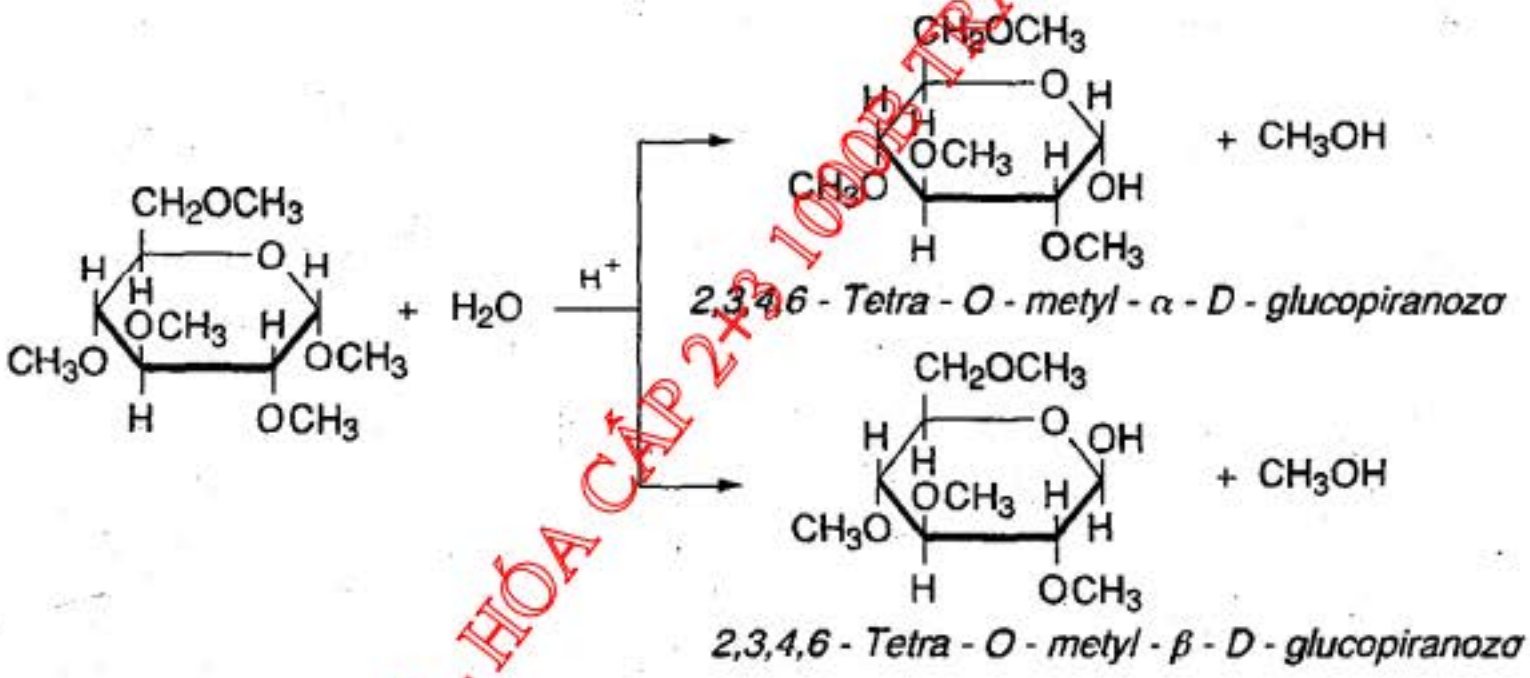
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

ankyl hóa mạnh hơn, ví dụ để điều chế metyl ete cần dùng đimetyl sunfat $(CH_3)_2SO_4$ trong môi trường kiềm hoặc hỗn hợp CH_3I và Ag_2O. Do nhóm anđehit không bền trong môi trường bazơ mạnh nên trước hết cần bảo vệ nó bằng cách chuyển thành metyl glicozit, sau đó tiến hành ankyl hóa :



Metyl α - D - glucopiranozit *Metyl 2,3,4,6 - tetra - O - metyl - α - D - glucopiranozit*

Liên kết glicozit có thể phân cắt bằng cách thủy phân trong môi trường axit :

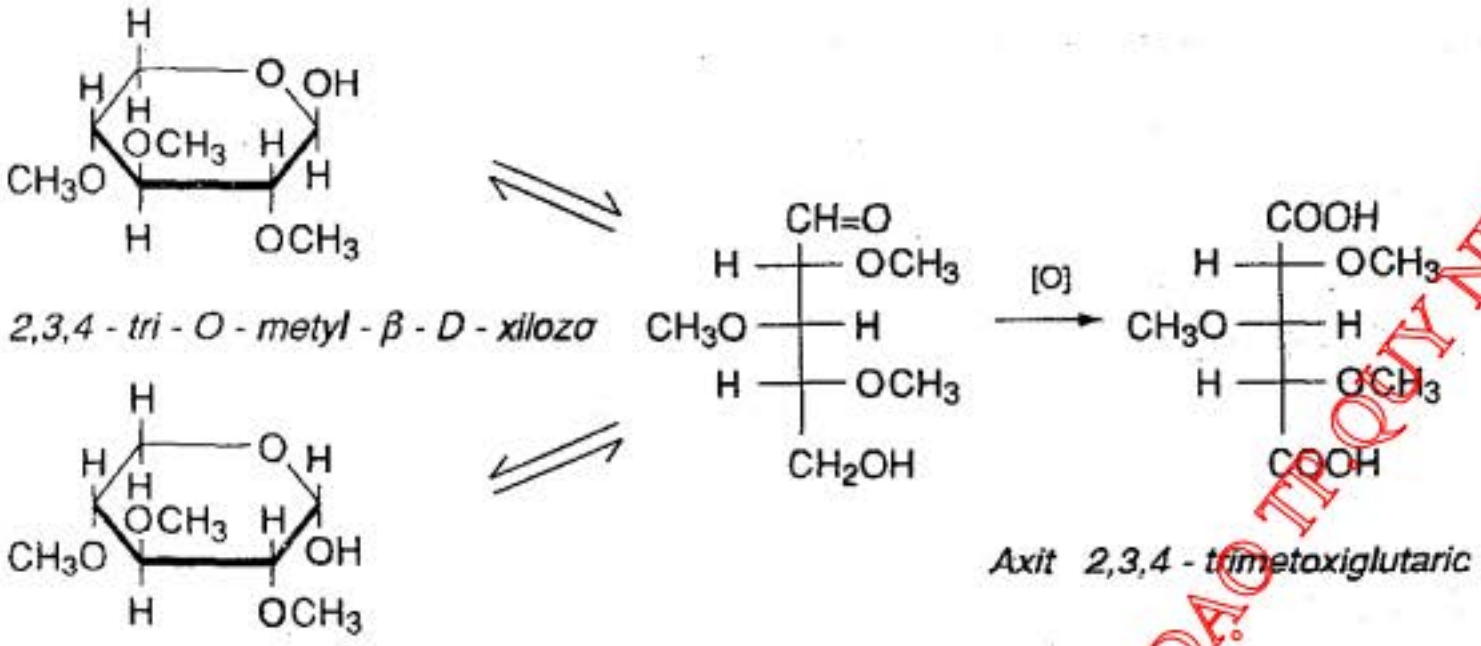


2,3,4,6 - Tetra - O - metyl - α - D - glucopiranozơ

2,3,4,6 - Tetra - O - metyl - β - D - glucopiranozơ

Phản ứng tạo thành metyl ete được ứng dụng để xác định dạng vòng (5 hoặc 6 cạnh) của monosaccarit thông qua việc xác định dạng vòng của metyl glicozit đã được ete hóa. Ví dụ để xác định dạng vòng của D–xilozơ ta chuyển nó thành metyl xilozit, rồi thành metyl ete, sau đó thủy phân rồi oxi hóa ete này thu được axit 2,3,4–trimetoxiglutaric (đã biết công thức cấu trúc) ; từ đó suy ra metyl D–xilozit và D–xilozơ tồn tại ở dạng vòng 6 cạnh (vòng piranozơ) :

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



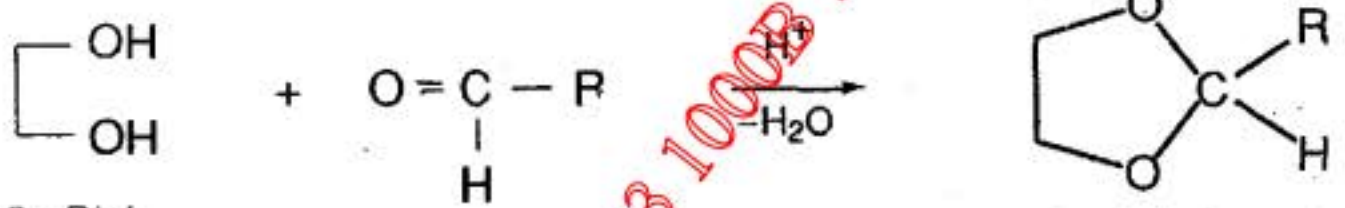
2,3,4 - tri - O - metyl - β - D - xilozơ

2,3,4 - tri - O - metyl - α - D - xilozơ

Axit 2,3,4 - trimetoxiglutaric

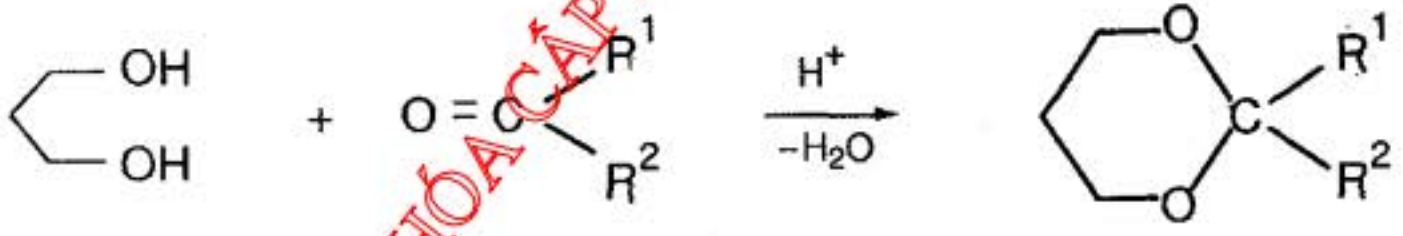
– Phản ứng tạo thành axetal và xetal vòng

Phản ứng ngưng tụ giữa 1,2–điol hoặc 1,3–điol với anđehit hoặc xeton tạo thành hợp chất vòng có tên chung là axetal vòng hoặc xetal vòng tương ứng :



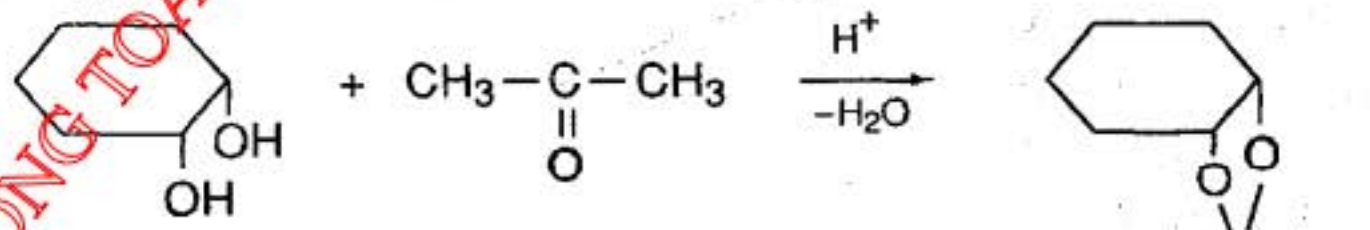
1,2 - Điol

Axetal vòng



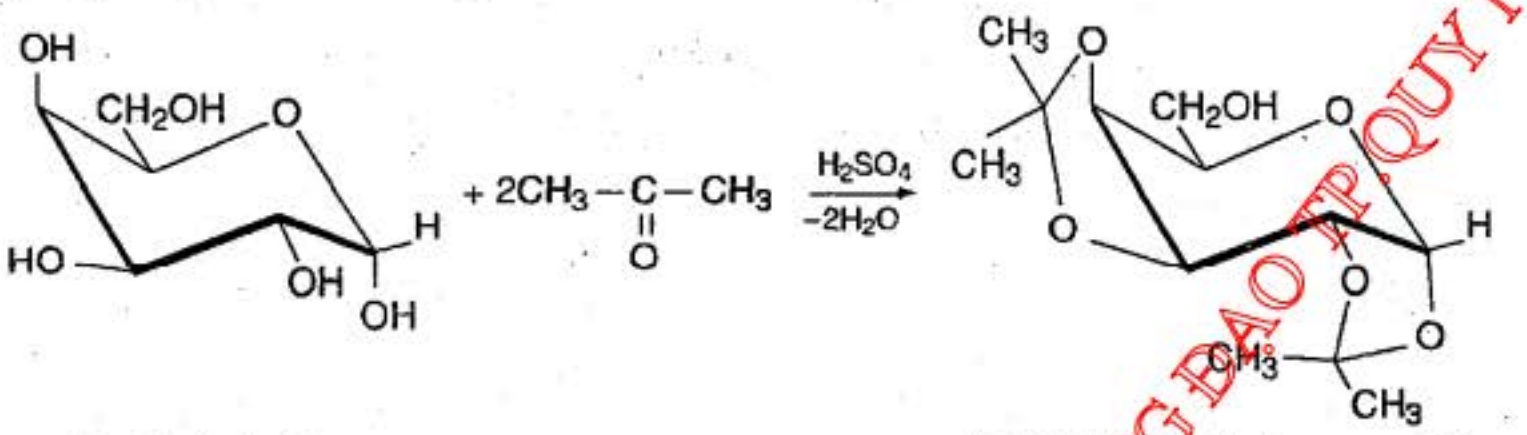
Xetal vòng

Nếu điol là hợp chất vòng thì hai nhóm OH phải ở vị trí *syn* mới phản ứng được với anđehit và xeton. Ví dụ :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TPQUY NHƠN

Monosaccarit là những hợp chất chứa nhiều nhóm hiđroxyl trong phân tử nên cũng phản ứng với anđehit hoặc xeton trong môi trường axit, tạo thành axetal vòng và xetal vòng. Ví dụ : α–D–galactopiranozơ phản ứng với axeton tạo thành đixetal :

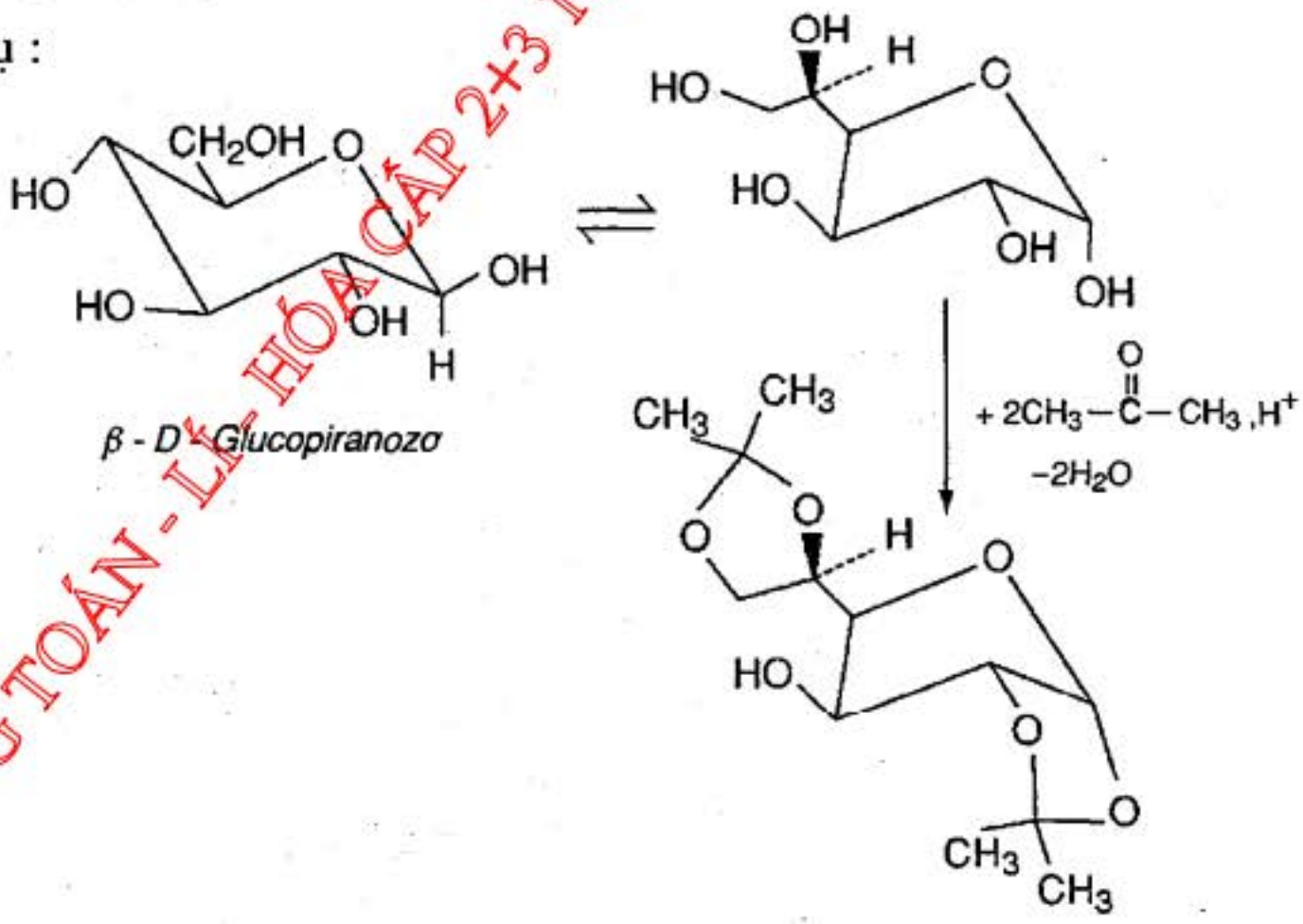


α - D - Galactopiranozơ

1,2;3,4 - đi - O - i sopropyliđen- - α - D - galactopiranozit

Đáng chú ý là có trường hợp kích cỡ vòng của sản phẩm ngưng tụ khác với kích cỡ vòng của monosaccarit ban đầu. Đó là trường hợp dạng vòng sáu cạnh (piranozơ) không có các nhóm hiđroxyl *vixinal* (vicinal) ở vị trí *syn*, mà chỉ dạng vòng năm cạnh mới có các nhóm hiđroxyl đó. Trong trường hợp này phản ứng ngưng tụ xảy ra đối với dạng vòng năm cạnh (furanozơ).

Ví dụ :

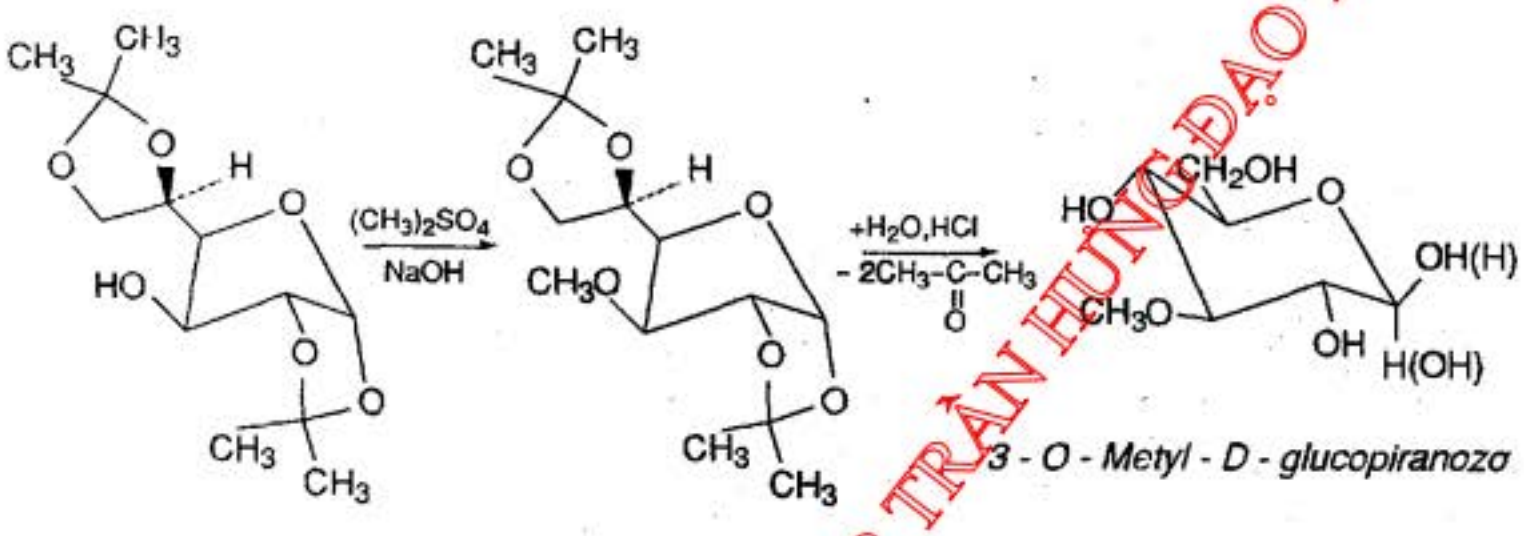


β - D - Glucopiranozơ

1,2:5,6 - đi - O - isopropyliđen - α - D - glucofuranozơ

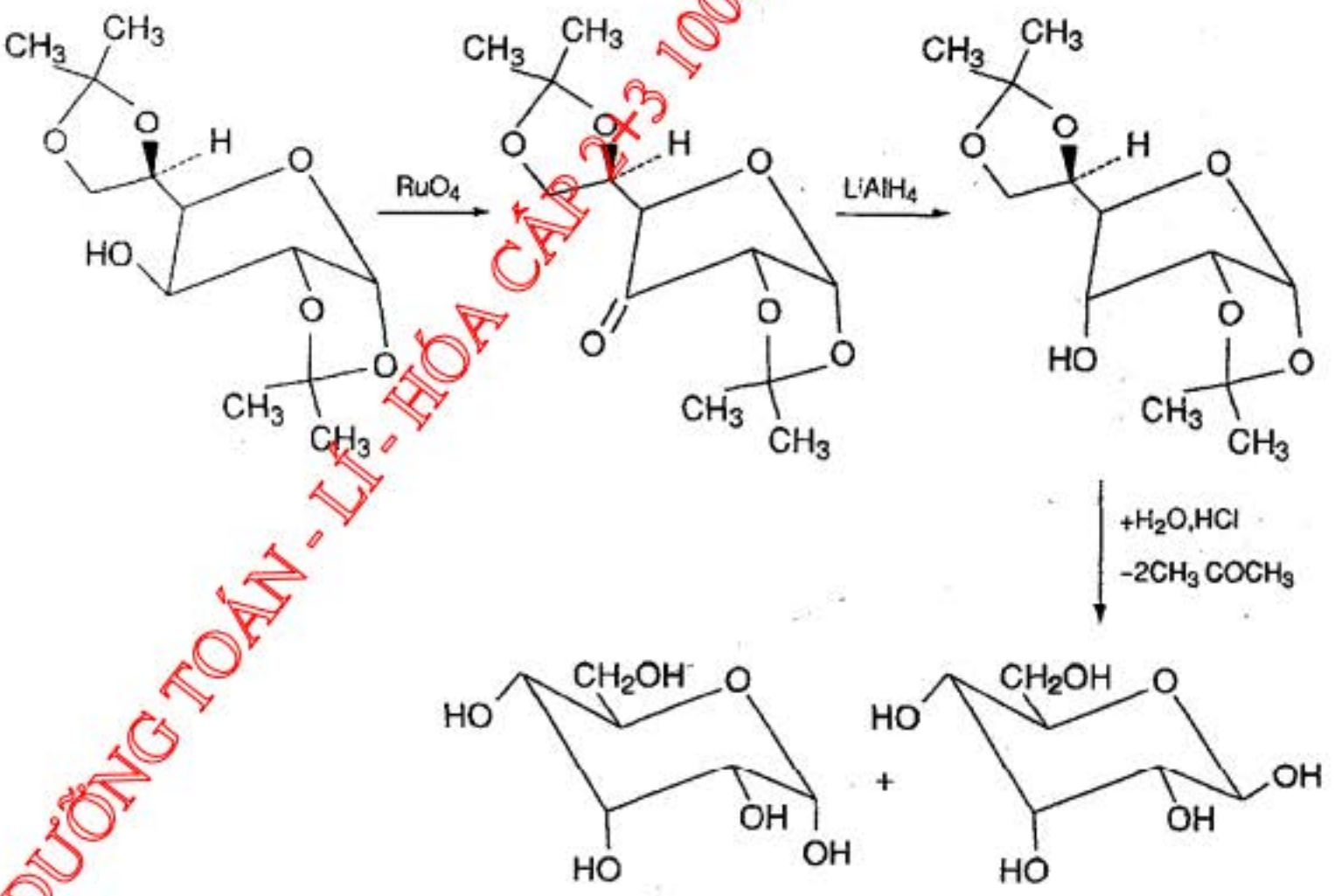
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100/18 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Các axetal và xetal vòng được sử dụng làm nhóm bảo vệ hai hoặc bốn nhóm OH nào đó trong phân tử monosaccarit. Các nhóm OH còn lại có thể tham gia các phản ứng hóa học khác. Ví dụ để tổng hợp 3–O–metylglucopiranozơ cần bảo vệ các nhóm ở C_1, C_2, C_5 và C_6. Để loại bỏ nhóm bảo vệ cần thực hiện phản ứng thủy phân trong môi trường axit, vì nhóm axetal và xetal tuy bền trong môi trường trung tính và bazơ nhưng nhạy cảm với axit :



3 - O - Metyl - D - glucopiranozơ

Nhờ nhóm bảo vệ xetal ta có thể chuyển D–glucozơ thành D–anlozơ :



α - và β - D - Anlopiranozơ

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Phản ứng của nhóm cacbonyl

– Phản ứng oxi hóa giữ nguyên mạch cacbon

Trong nước, dạng mạch vòng và dạng mạch hở của monosaccarit đồng thời tồn tại. Nhóm chức anđehit của dạng mạch hở dễ bị oxi hóa thành nhóm cacboxyl bởi một số chất oxi hóa như $AgNO_3$ trong dung dịch NH_3(*), $Cu(OH)_2$ trong môi trường kiềm hoặc thuốc thử Fehling(**), nước brom... tạo thành axit polihiđroxicacboxylic (axit anđo*nic* hoặc muối của axit anđo*nic*). Ví dụ :

$$HOCH_2(CHOH)_4CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{t^o}$$

D–Glucozơ

$$HOCH_2(CHOH)_4COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

Amoni gluconat
(muối của axit gluconic)

$$HOCH_2(CHOH)_4CH=O + 2Cu(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{t^o}$$

D–Mannozơ

$$HOCH_2(CHOH)_4COONa + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

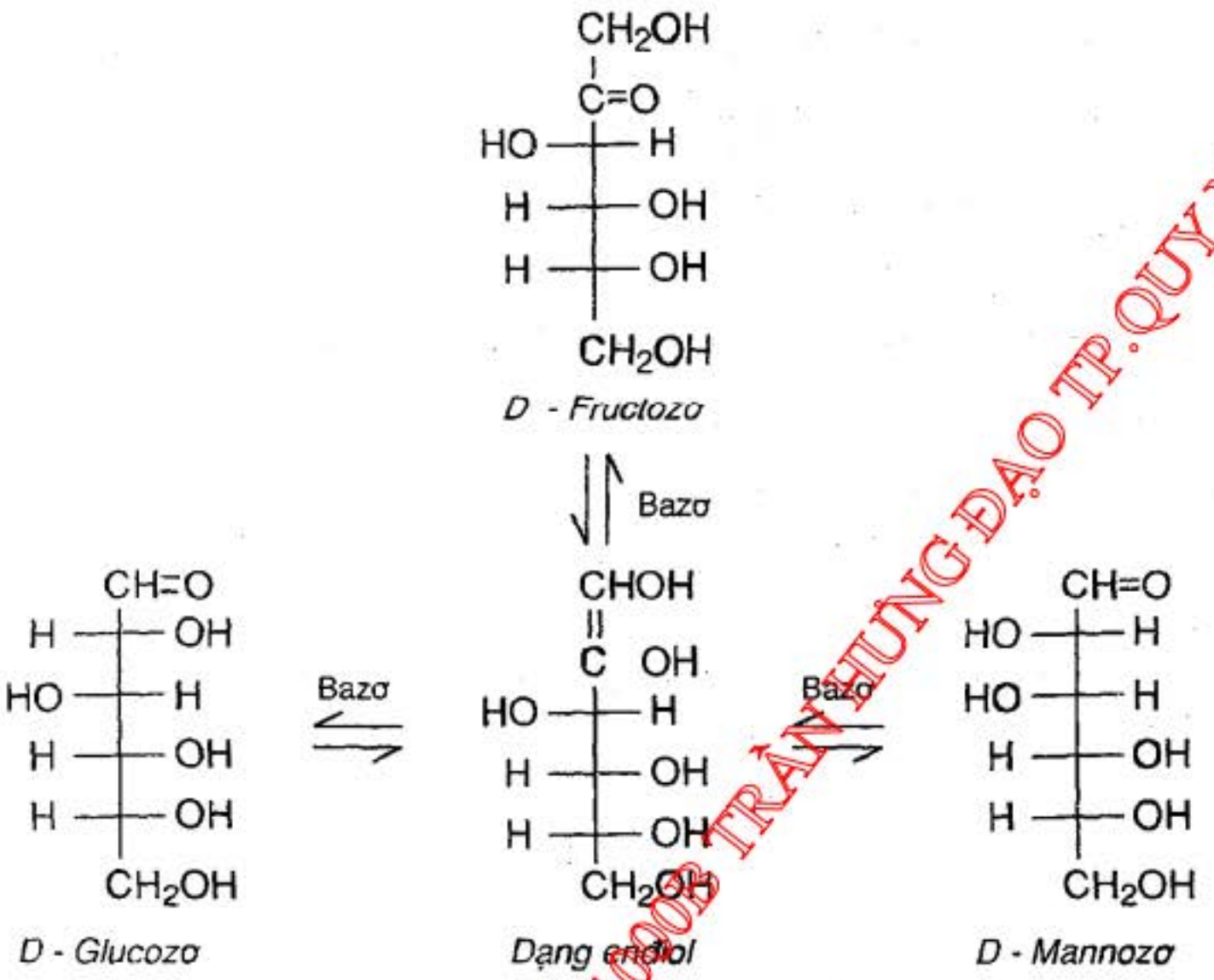
Natri mannonat
(muối của axit mannoic)

Các xetohexozơ, ví dụ D–frucozơ, mặc dù không có nhóm chức anđehit trong phân tử nhưng vẫn có phản ứng khử Ag^+ và Cu^{2+}, vì trong môi trường bazơ D–fructozơ chuyển thành D–glucozơ và D–mannozơ theo một cân bằng động qua dạng trung gian *enđiol* :

(*) Thuốc thử Tolen (ở dạng phức bạc – amoniac $[Ag(NH_3)_2]OH$

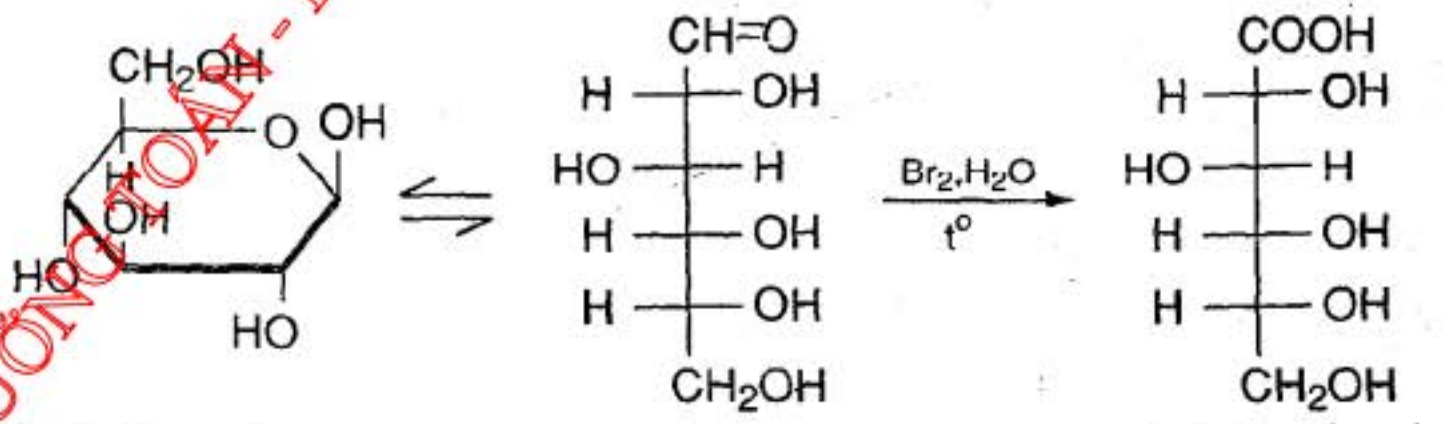
(**) Hỗn hợp $CuSO_4$ và natri kali tactrat NaOOC–CHOH–CHOH–COOK trong dung dịch NaOH.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP +3 TP. QUY NHƠN



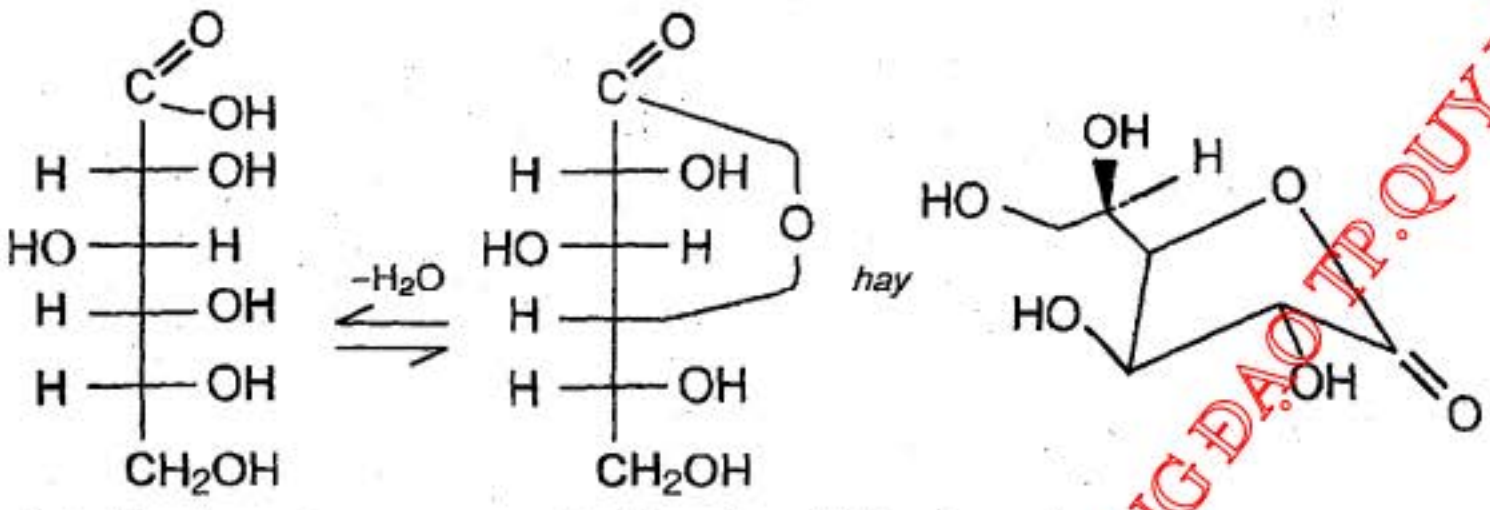
D–Glucozơ và D–mannozơ có mặt trong hỗn hợp đã khử Ag^+ và Cu^{2+}. Những monosaccarit khử được ion Ag^+, Cu^{2+} trong môi trường bazơ được gọi chung là *đường khử*.

Oxi hóa monosaccarit bởi nước brom ở pH = 5–6 thu được axit anđonic (axit D–gluconic, axit D–mannonic, axit D–galactonic...)



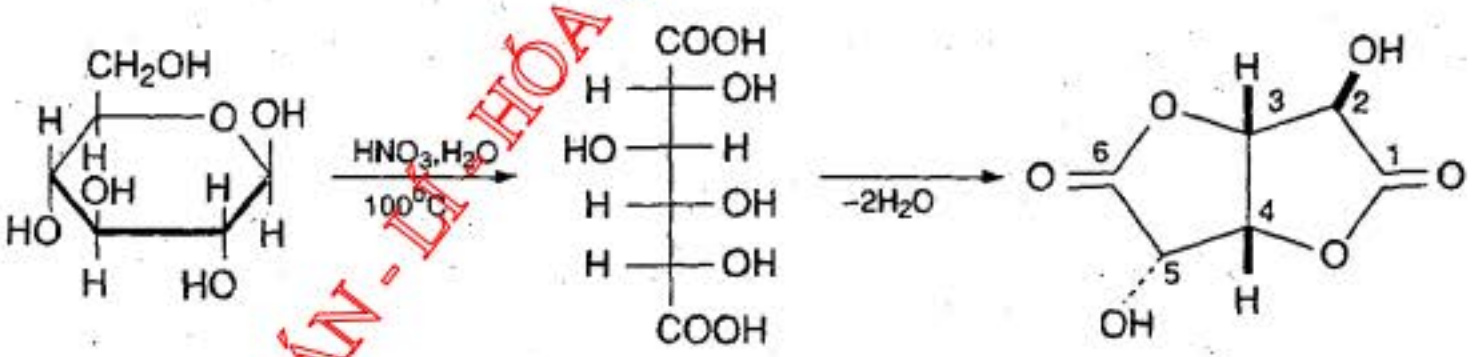
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 100GP TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Axit anđonic dễ dàng chuyển hóa tiếp thành *lacton* (este nội) 5 cạnh hoặc 6 cạnh, thường dạng vòng 5 cạnh bền hơn :



Axit D - gluconic *γ - Lacton của axit D - gluconic*

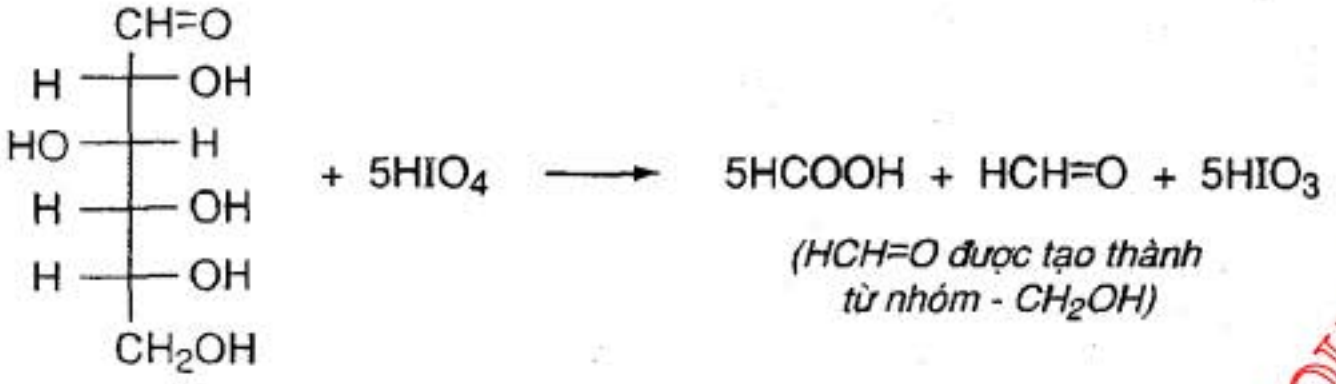
Khi dùng tác nhân oxi hóa mạnh hơn, ngoài nhóm chức anđehit, một hoặc vài nhóm hiđroxyl của phân tử monosacarit cũng có thể bị oxi hóa. Thường nhóm OH ancol bậc một dễ bị oxi hóa hơn. Sản phẩm của phản ứng là axit polihiđroxiđicacboxylic (axit *saccaric*), axit này cũng dễ đàng chuyển thành *đilacton*. Tác nhân oxi hóa thường dùng là dung dịch HNO_3 loãng. Ví dụ D–glucozơ bị oxi hóa bởi HNO_3 loãng ở 100°C tạo thành axit D–glucaric, sau đó thành đilacton :



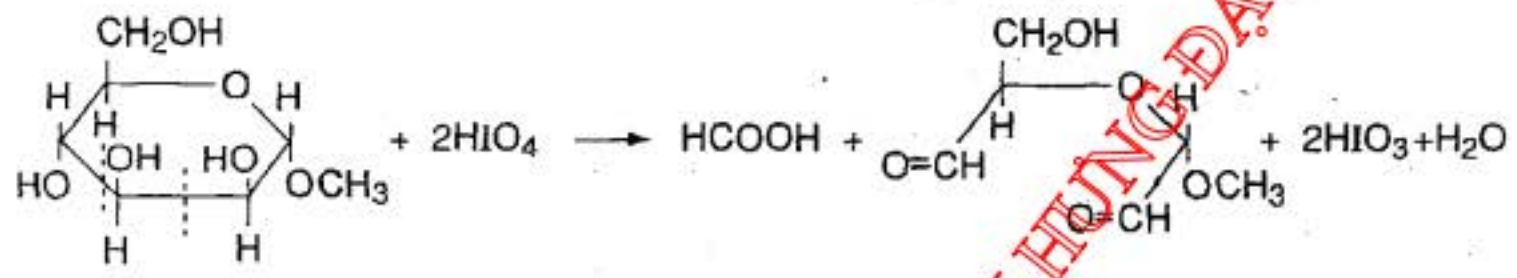
β - D - Glucopiranozơ *Axit glucaric* *1,4:3,6 - Đilacton của axit glucaric*

– *Phản ứng oxi hóa khử cắt mạch cacbon* : Tương tự các 1,2–điol, monosacarit dễ bị oxi hóa cắt mạch cacbon bởi axit peiođic HIO_4, tạo thành chủ yếu axit fomic. Ví dụ :

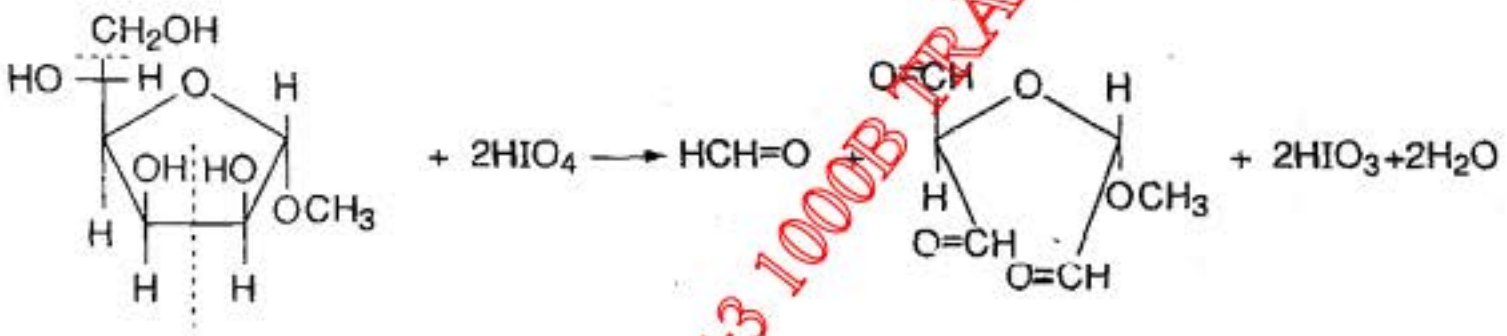
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Các metyl glicozit cũng bị oxi hóa bởi HIO_4, nhưng phản ứng oxi hóa cắt mạch chỉ xảy ra ở các liên kết –CHOH – CHOH–. Ví dụ :



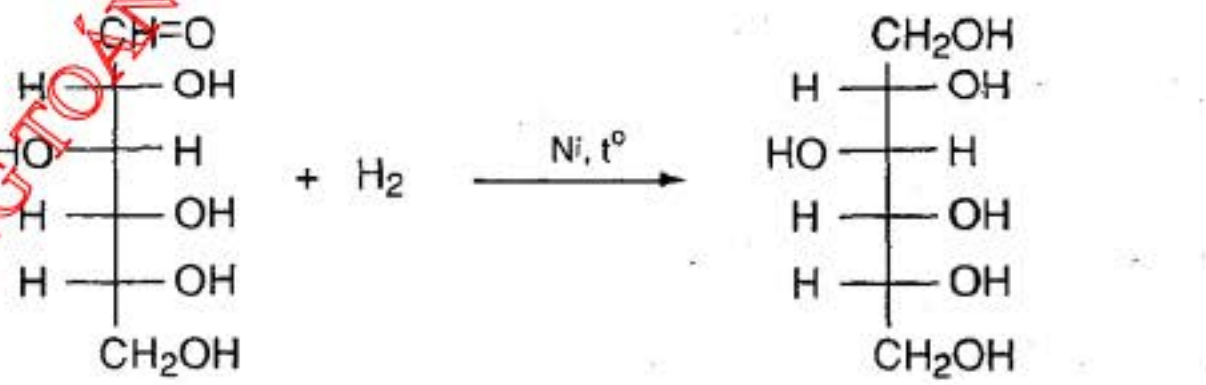
Metyl α - D - mannopiranozit



Metyl α - D - mannofuranozit

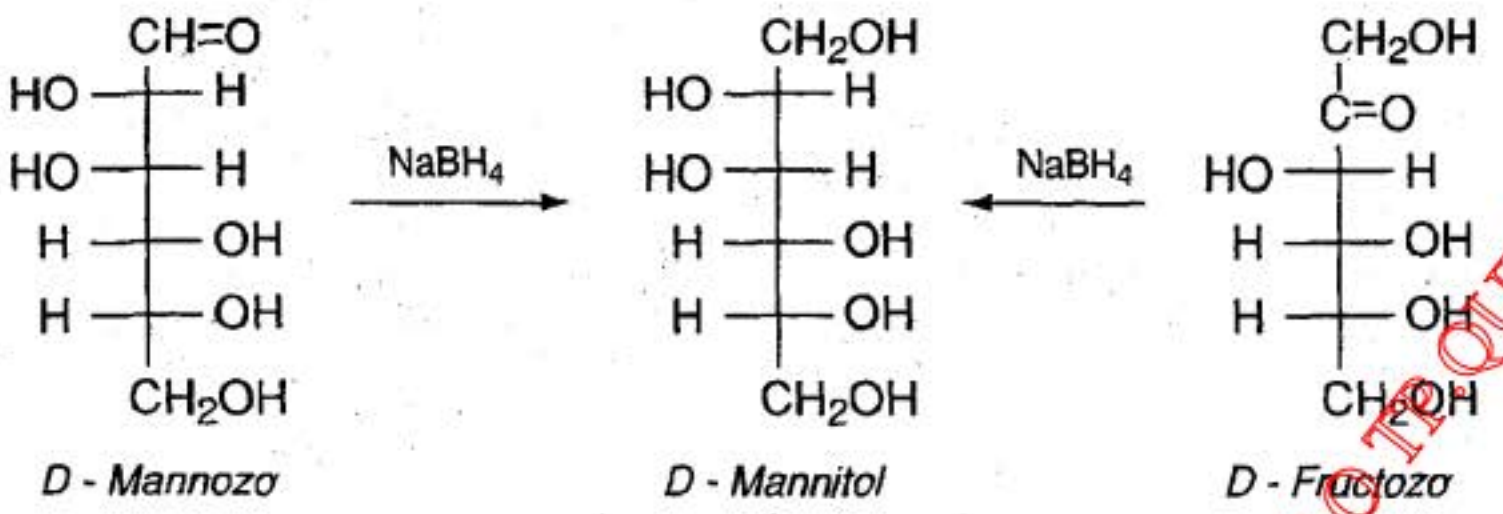
Qua ví dụ trên ta thấy oxi hóa các piranozit cho một trong các sản phẩm là axit fomic, oxi hóa các furanozit cho một trong các sản phẩm là anđehit fomic. Trên cơ sở đó đã chứng minh được đa số các glicozit ở dạng vòng 6 cạnh.

Phản ứng khử : Khử monosacarit bằng H_2 có xúc tác Ni nung nóng hoặc bằng natri bohiđrua $NaBH_4$ tạo thành poliancol. Ví dụ :



D - Gluxitol (hay sobitol)

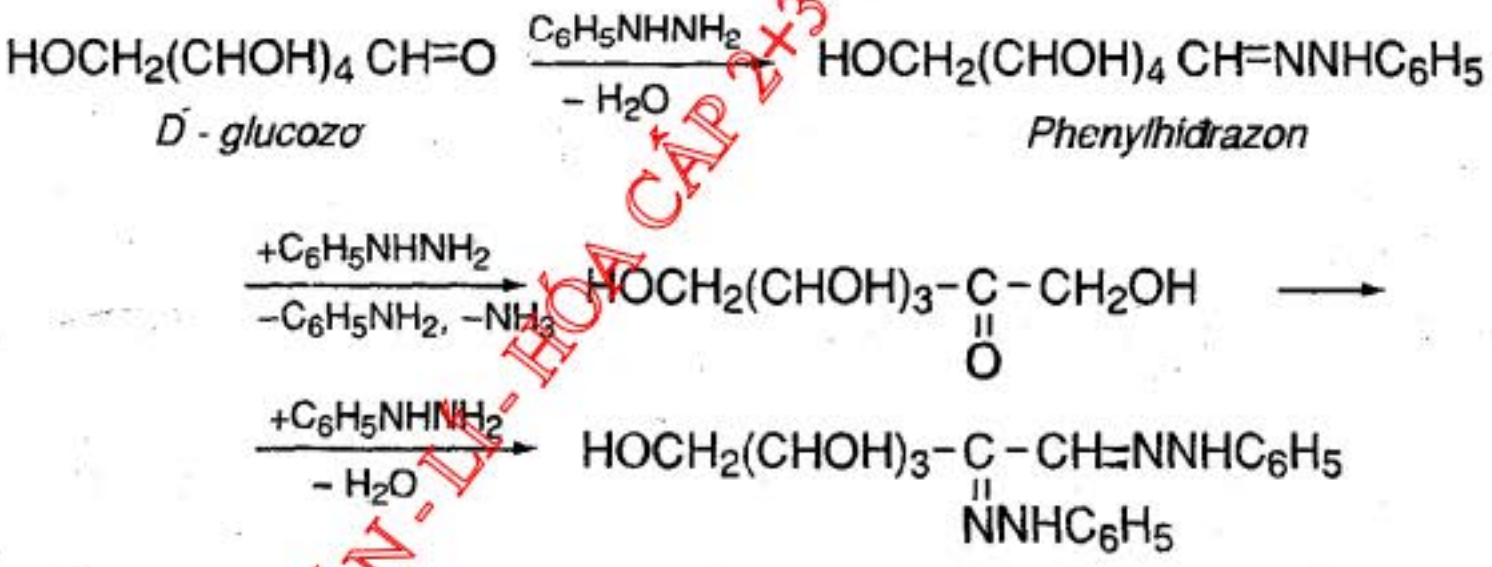
BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



D - Mannozơ *D - Mannitol* *D - Fructozơ*

– Phản ứng tạo thành phenylhiđrazon và phenylosazon

Nhóm cacbonyl của monosaccarit phản ứng với phenylhiđrazin trong môi trường CH_3COOH tạo thành *phenylhiđrazon*, ví dụ phenylhi-đrazon của anđohexozơ $HOCH_2(CHOH)_4CH=NNHC_6H_5$. Khi có dư phenylhiđrazin nhóm –CHOH ở C_2 bị oxi hóa tạo ra nhóm $>C=O$, nhóm này tiếp tục phản ứng với phenylhiđrazin cho sản phẩm cuối cùng là *phenylosazon* (viết gọn là *osazon*) :

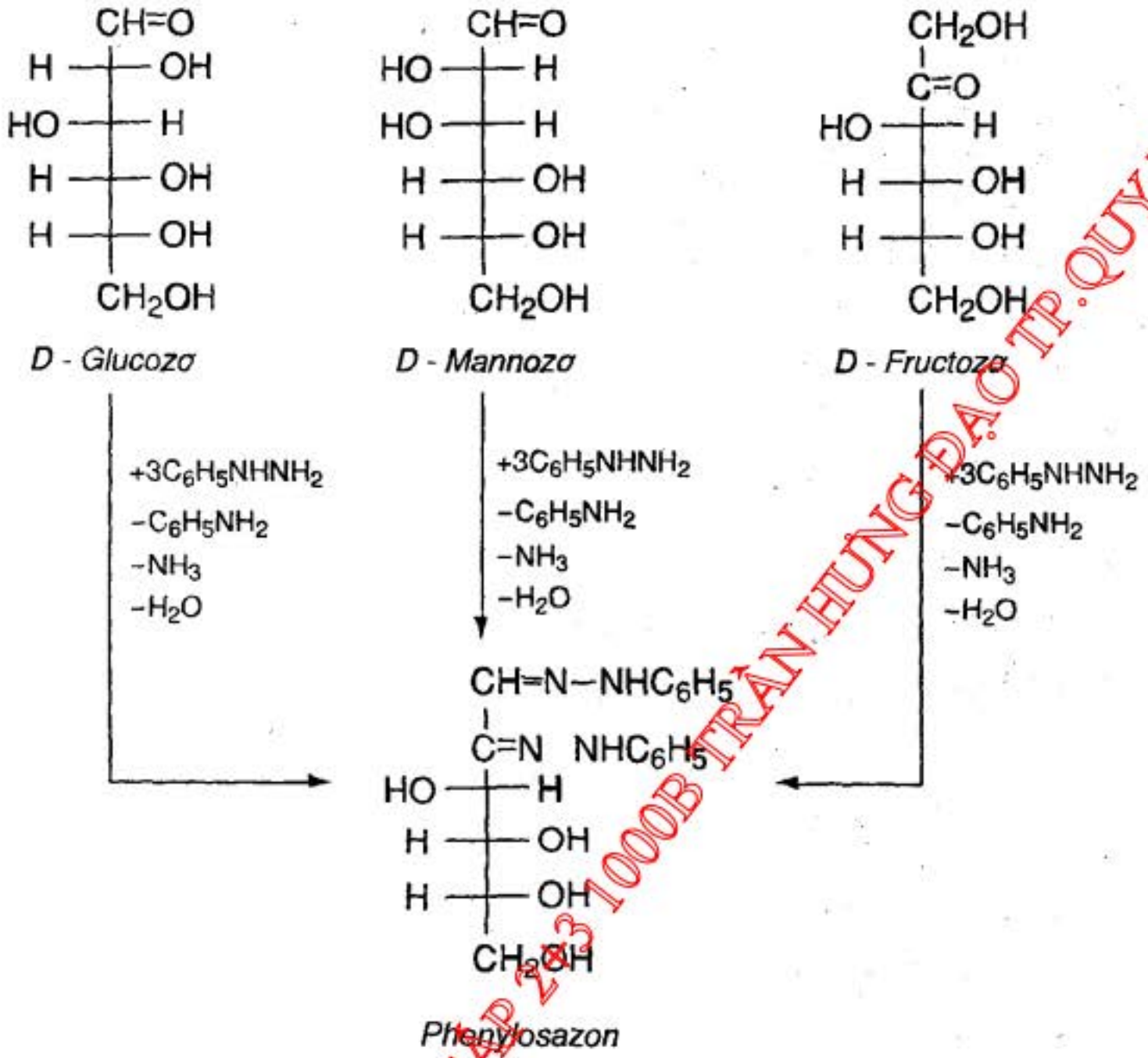


D - glucozơ *Phenylhiđrazon*

Phenylosazon của glucozơ
(hay glucosazon)

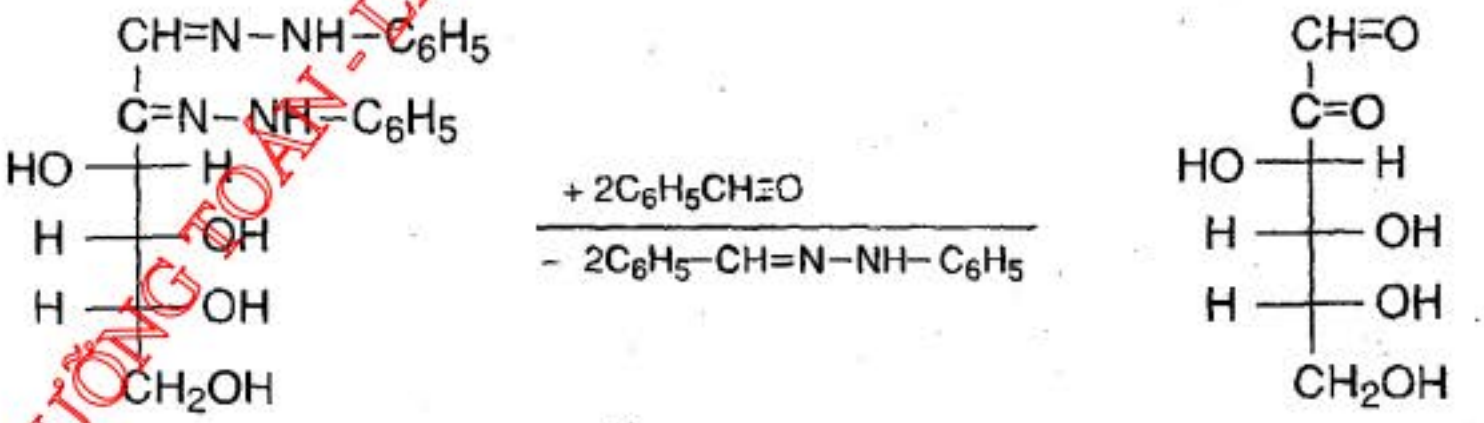
Những anđozơ và xetozơ có cấu trúc không gian từ nguyên tử C_3 trở đi giống nhau sẽ cho cùng một phenylosazon. Ví dụ :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Phenylosazon

Có thể chuyển hóa phenylosazon thành oson, ví dụ oson của D–glucozơ, theo sơ đồ phản ứng sau :



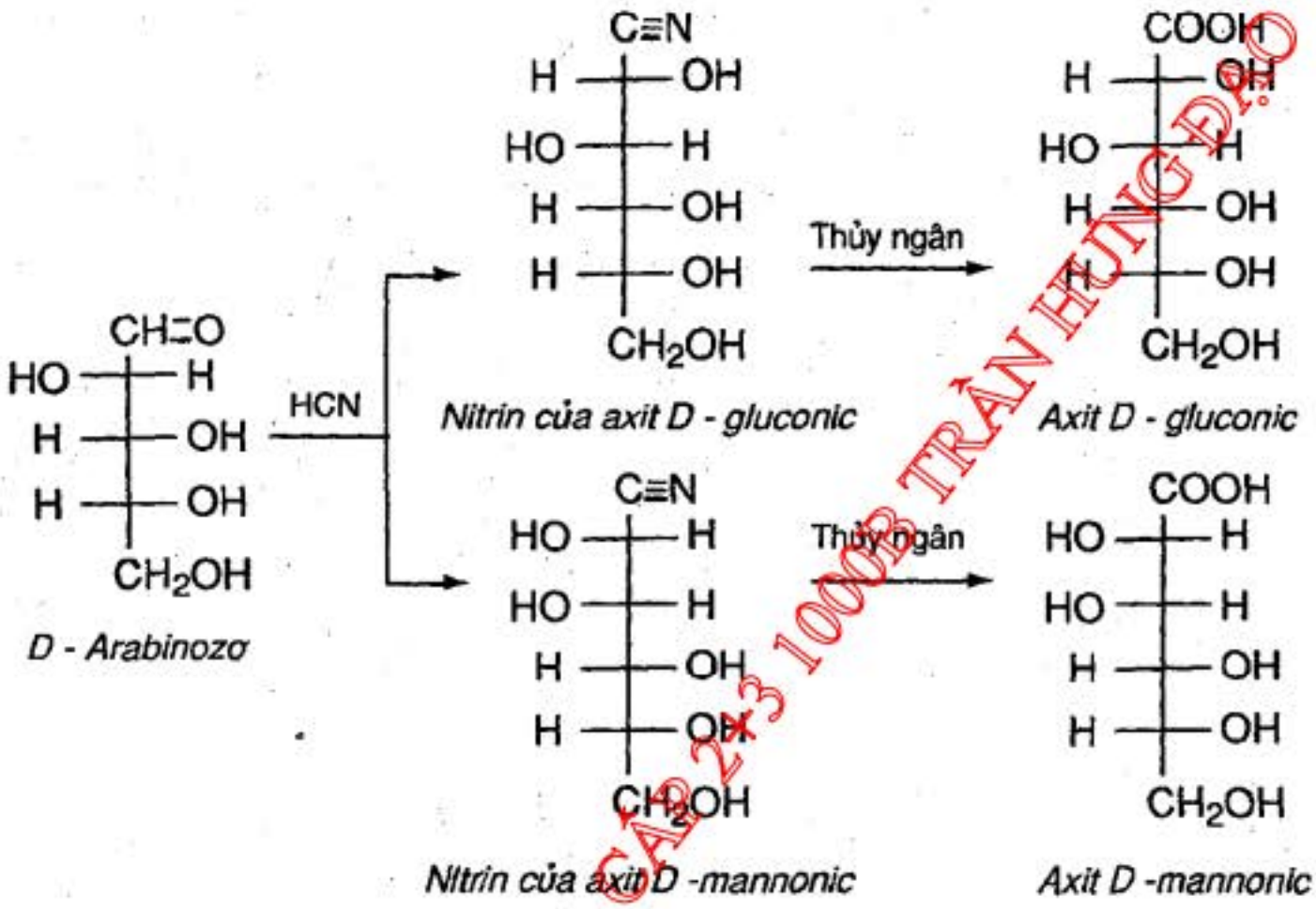
O son của D-glucozơ

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2&3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

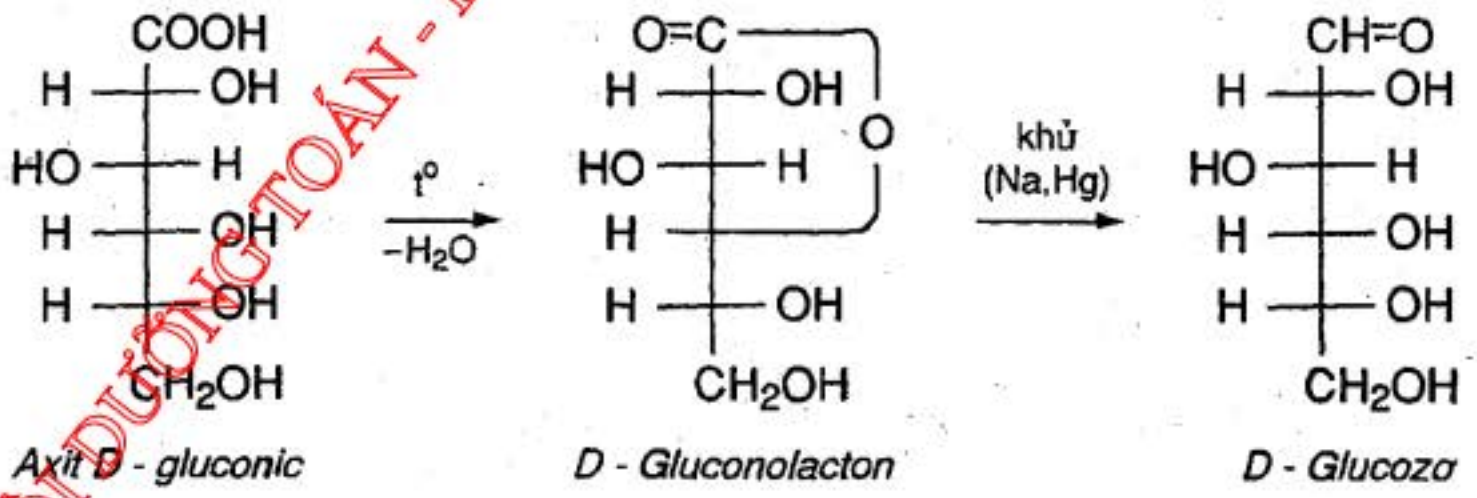
c) Các phản ứng nối dài mạch cacbon và cắt ngắn mạch cacbon của monosaccarit

– Phản ứng nối dài mạch cacbon

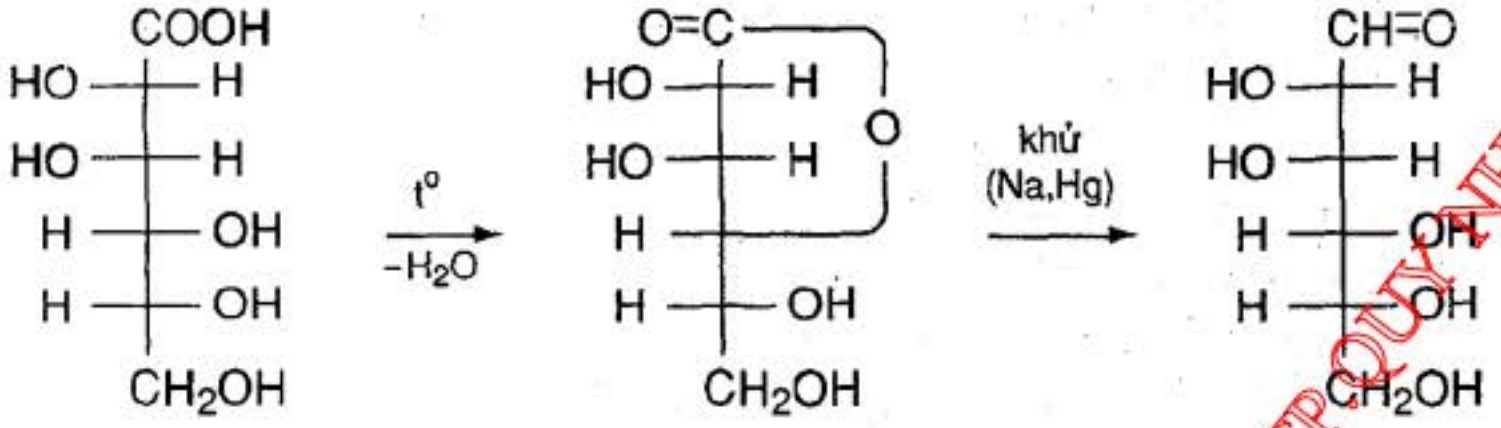
Tương tự anđehit, monosaccarit có phản ứng cộng với HCN, sau đó qua một dãy phản ứng chuyển hóa thu được monosaccarit tăng thêm một nguyên tử cacbon trong phân tử. Ví dụ từ D–arabinozơ tổng hợp được D–glucozơ và D–mannozơ theo sơ đồ sau :



Thực hiện phản ứng lacton hóa axit D–gluconic và axit D–mannonic thành các lacton tương ứng (các este vòng nội phân tử) bằng cách đun nóng, sau đó khử lacton cho D–glucozơ và D–mannozơ :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



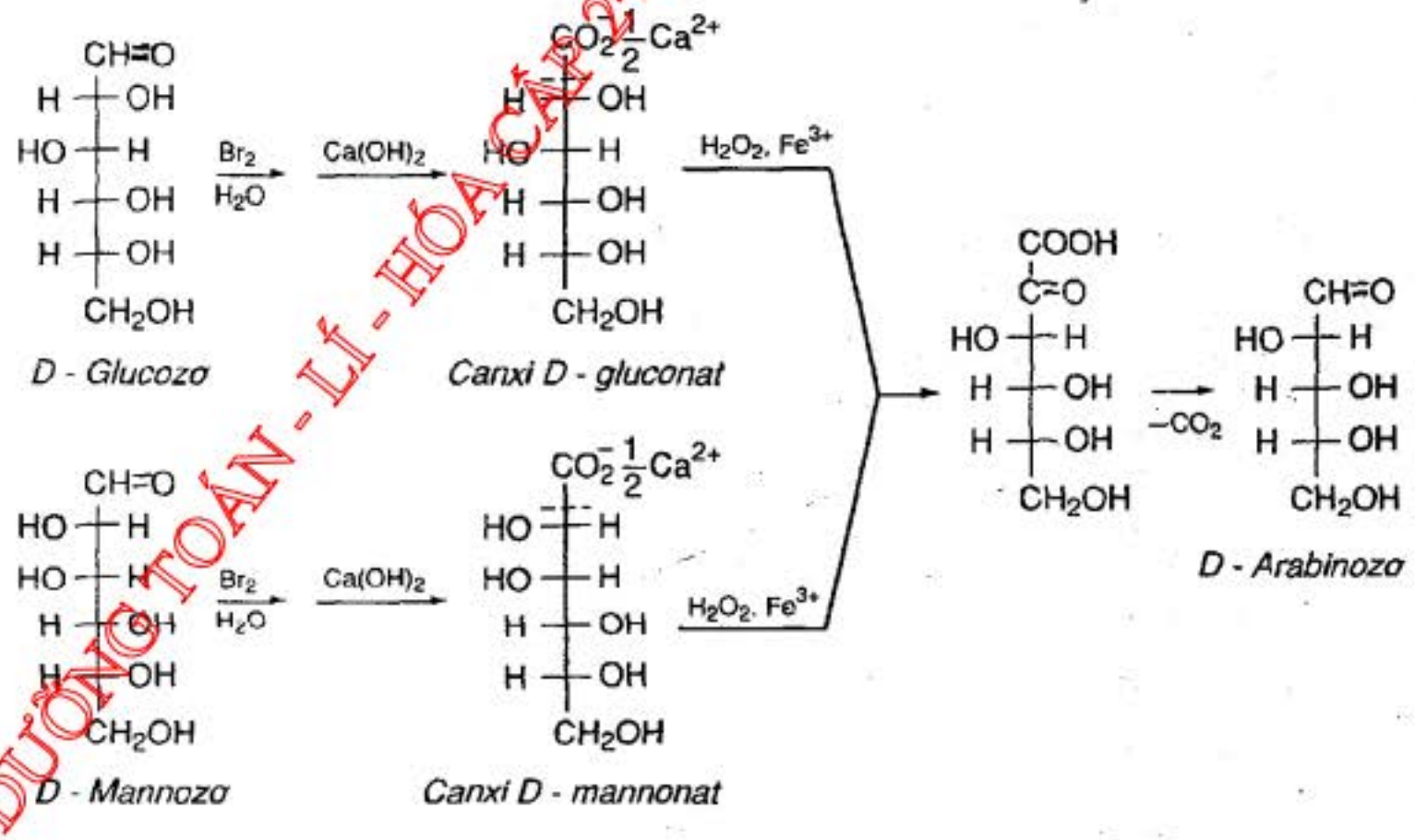
Axit D -mannonic *D -Mannonolacton* *D -Mannozơ*

Phản ứng nối dài mạch cacbon nêu trên được dùng để tổng hợp monosaccarit và được gọi là phương pháp *tổng hợp xianhiđrin* hay *tổng hợp Kiliani – Fisơ* (tổng hợp *Kiliani – Fischer*).

– Phản ứng cắt ngắn mạch cacbon

Mạch cacbon của monosaccarit có thể được cắt ngắn theo một số phương pháp sau :

• *Thoái phân Ruff :*



D - Glucozơ *Canxi D - gluconat*

D - Mannozơ *Canxi D - mannonat*

D - Arabinozơ

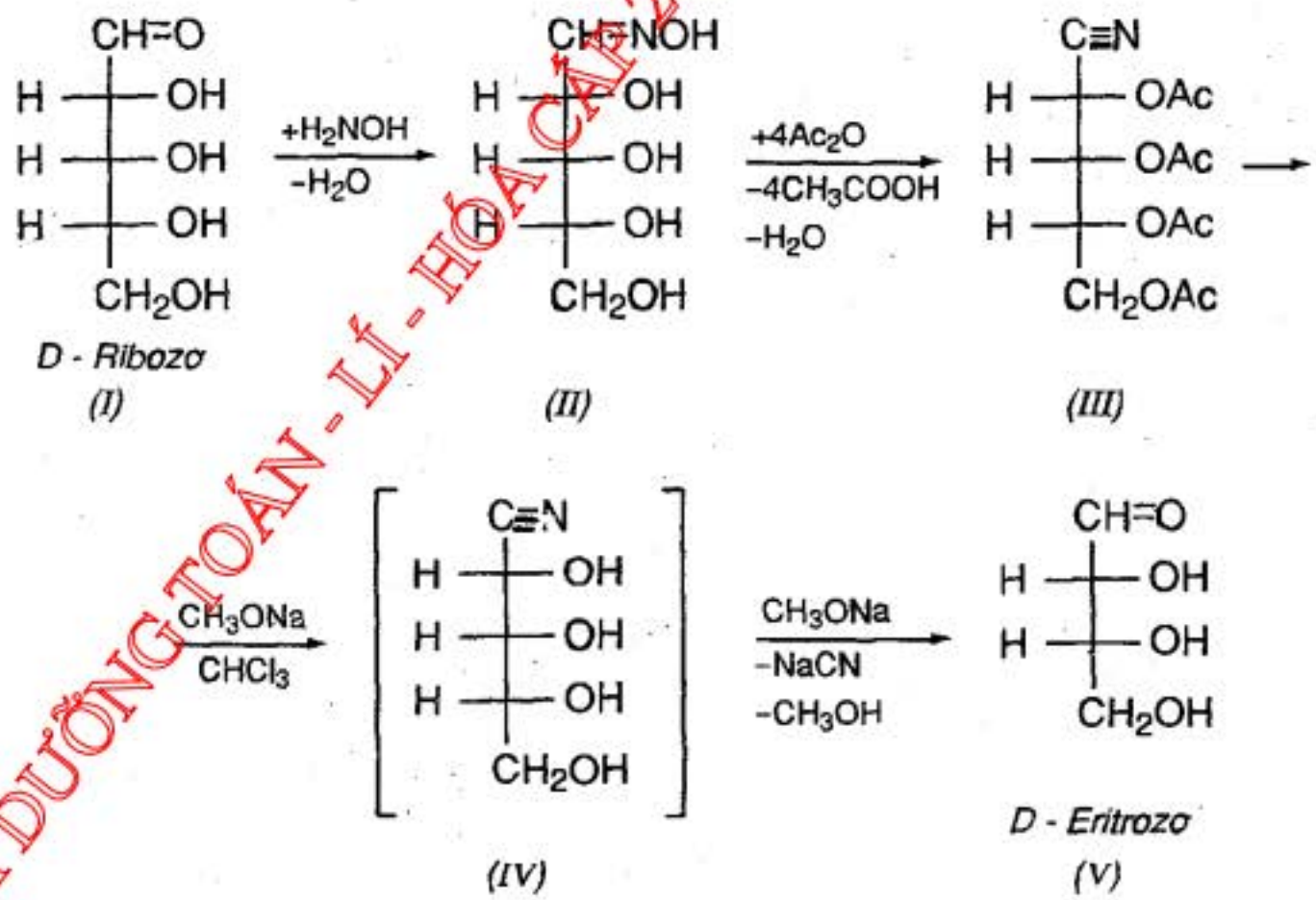
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Theo phương pháp Ruff anđozơ được oxi hóa bởi nước brom thành axit anđonic, sau đó oxi hóa muối canxi của axit anđonic bởi H_2O_2 có muối sắt (III) xúc tác thu được anđozơ ít hơn một nguyên tử cacbon so với anđozơ ban đầu. Ví dụ từ anđohexozơ thu được anđopentozơ.

Phương pháp này ít dùng trong trường hợp chuyển anđopentozơ thành anđotetrozơ vì hiệu suất thấp.

• *Thoái phân Wohl*

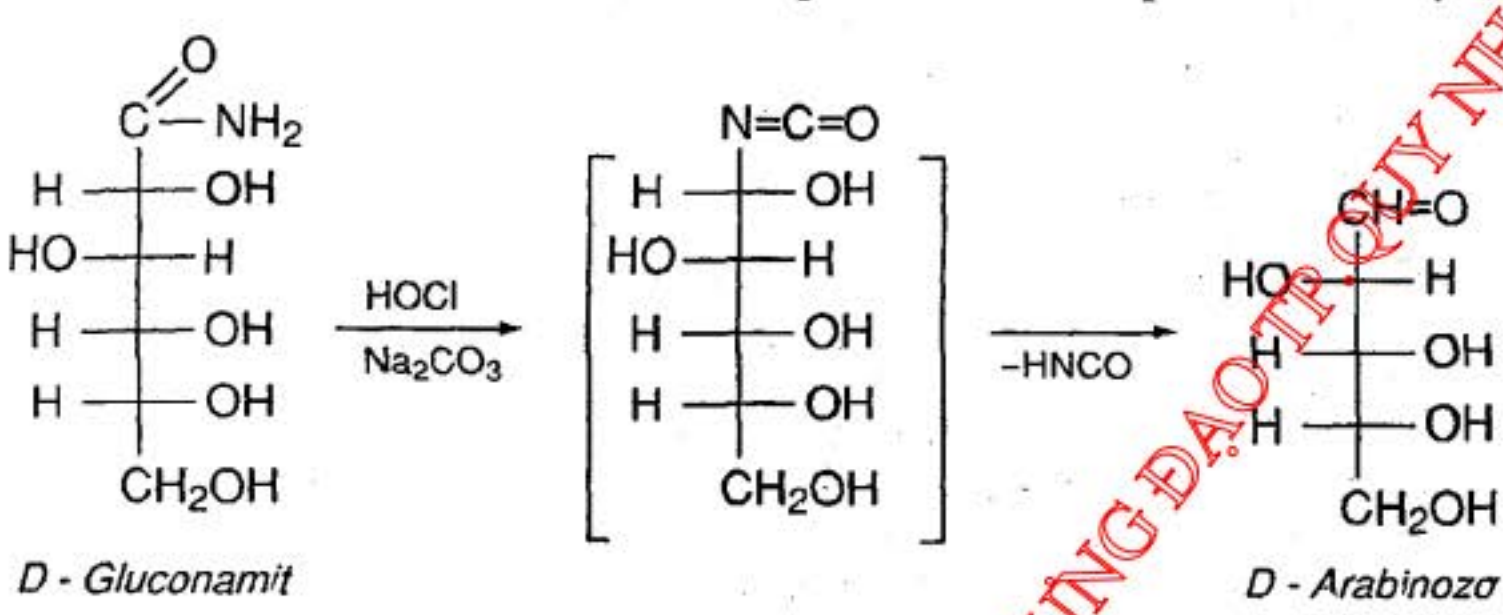
Phương pháp thoái phân Wohl được áp dụng để cắt ngắn mạch cacbon cho cả anđopentozơ cũng như anđohexozơ. Trước hết anđozơ (I) được chuyển thành polihiđroxi oxim (II) bằng cách cho anđozơ phản ứng với hiđroxylamin (H_2NOH). Sau đó đun nóng polihiđroxi oxim với hỗn hợp anhiđrit axetic (Ac_2O) và natri axetat (AcONa), trong điều kiện đó các nhóm hiđroxyl được este hóa, nhóm oxim (–CH = NOH) bị đehiđrat hóa thành nhóm xiano (–C ≡ N), sản phẩm thu được là este của xianhiđrin (III). Khi cho sản phẩm (III) phản ứng với natri metylat các nhóm este bị thủy phân, hợp chất trung gian xianohiđrin (IV) bị phân tích thành anđozơ (V) :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN

• *Thoái phân amit của axit anđonic.*

Amit của axit anđonic được thoái phân nhờ axit hipocloro. Ví dụ :



D - Gluconamit *D - Arabinozơ*

d) Phản ứng lên men

Nhờ tác dụng của các enzim khác nhau, phân tử glucozơ tham gia vào các quá trình phân cắt phức tạp (phản ứng lên men), tạo thành các sản phẩm cuối cùng như etanol, axit butiric, axit lactic, axit xitric..., đồng thời có giải phóng ra sản phẩm khí như H_2, CO_2. Tùy theo bản chất của sản phẩm thu được ta phân biệt các phản ứng lên men sau :

– Lên men rượu : Tạo ra sản phẩm là ancol etylic.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzim}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

– Lên men butiric : sản phẩm là axit butiric

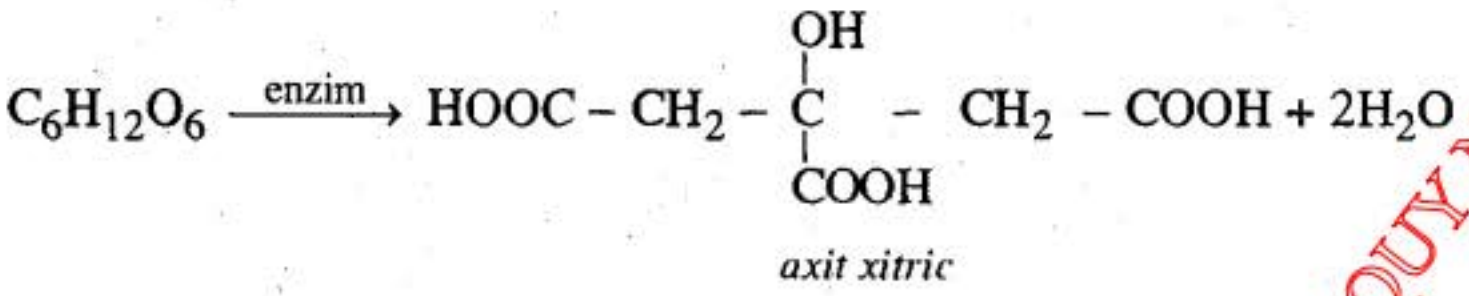
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzim}} \underset{\text{axit butiric}}{CH_3CH_2CH_2COOH} + 2CO_2 + 2H_2$$

– Lên men lactic : sản phẩm là axit lactic

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzim}} \underset{\text{axit lactic}}{2CH_3 - CHOH - COOH}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

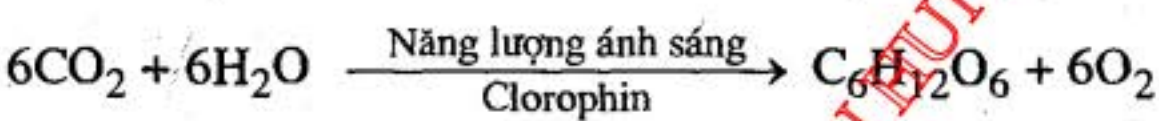
– Lên men xitric : sản phẩm là axit xitric



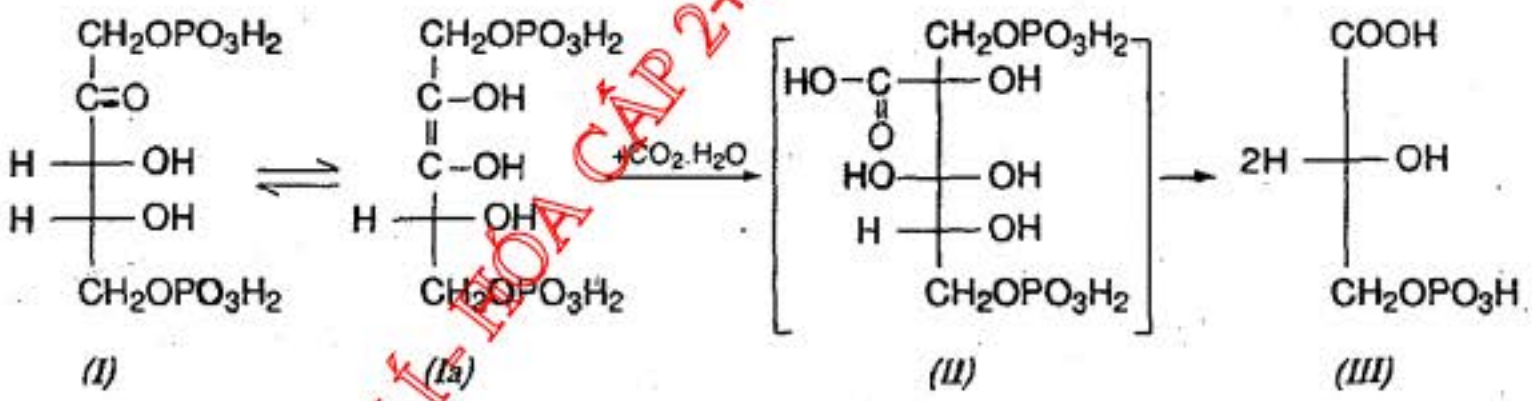
axit xitric

6. Tổng hợp monosaccarit trong thực vật

Cây xanh tổng hợp ra monosaccarit từ CO_2 và H_2O nhờ năng lượng ánh sáng mặt trời và chất *clorophin* (chất diệp lục) có sẵn trong cây xanh theo phương trình phản ứng :



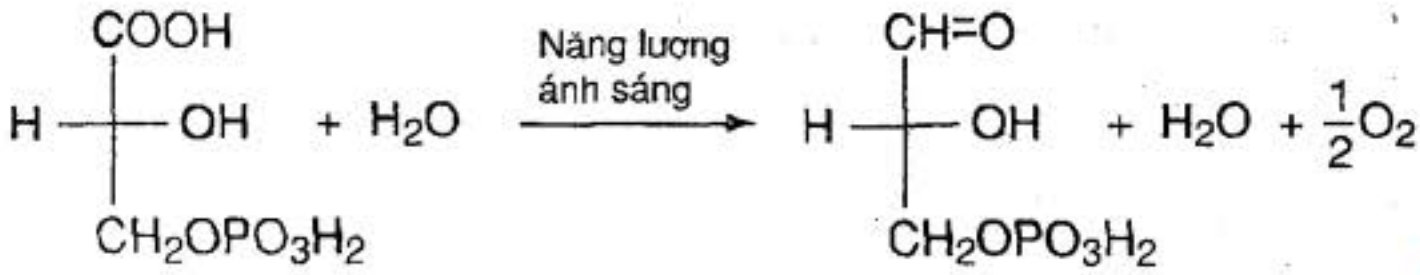
Chất diệp lục làm nhiệm vụ, hấp thu năng lượng ánh sáng và chuyển năng lượng đó cho các phản ứng tổng hợp. Chất "*đồng hóa*" CO_2 và H_2O là ribulozơ–1,5–điphotphat (I). Dạng enol (Ia) của ribulozơ –1,5–điphotphat phản ứng với CO_2 và H_2O qua sản phẩm trung gian (II), cuối cùng cho 2 phân tử axit 3–photphat D–glixeric (III) :



Nhờ năng lượng ánh sáng và nước axit 3–photphat D–glixeric (III) bị khử thành anđehit 3–photphat D–glixeric (IV)(*) và giải phóng oxi :

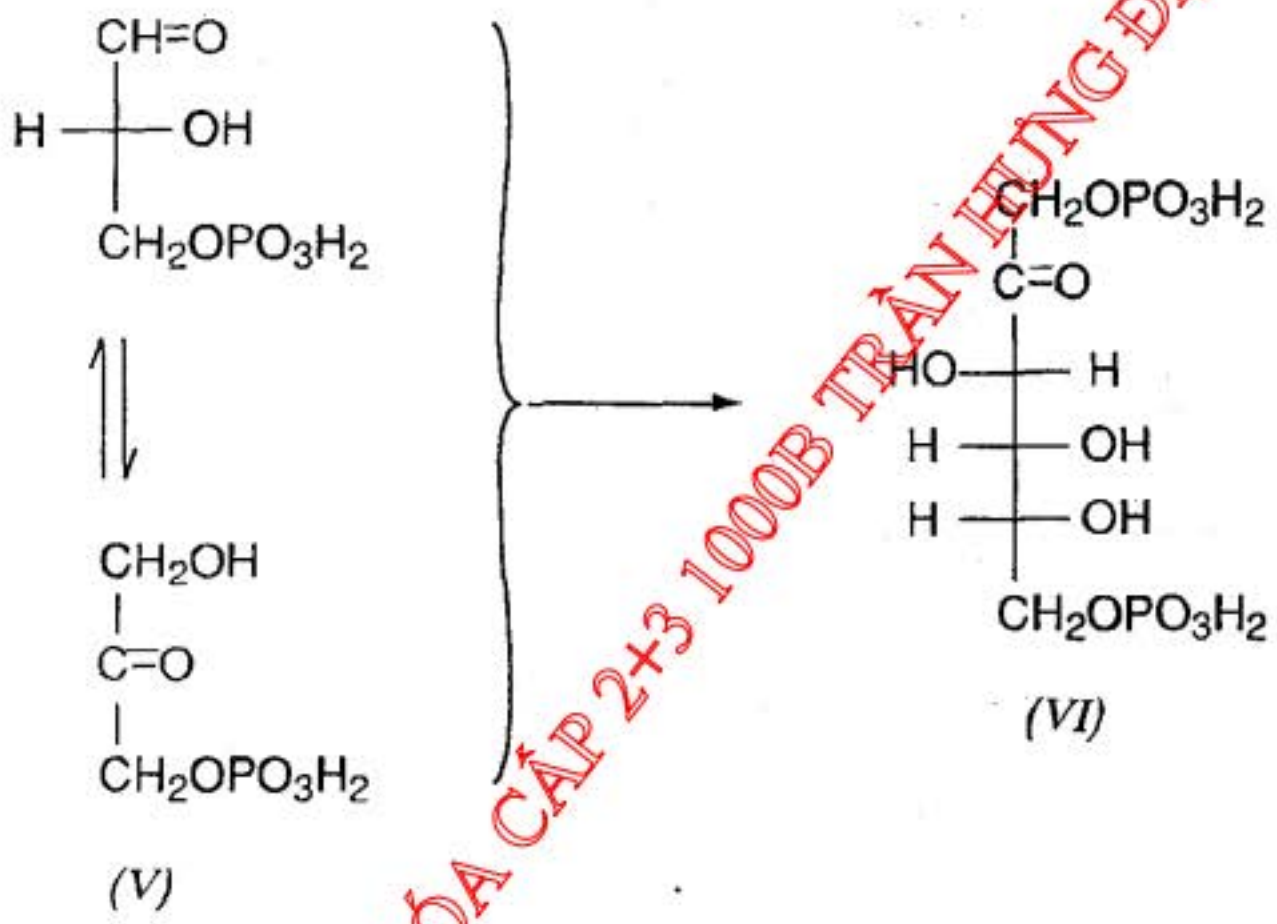
(*) Các phản ứng nêu trên đều được xúc tác bởi enzim. Ví dụ phản ứng cộng CO_2 xảy ra nhờ enzim cacboxiđixmutaza, phản ứng khử axit 3–photphat D–glixeric xảy ra nhờ enzim đehiđrogenaza.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP.QUY NHƠN
100B TRẦN HƯNG ĐẠO



(IV)

Một phần anđehit 3–photphat D–glixeric đồng phân hóa thành 3–photphatđihiđroxiaxeton (V), rồi ngưng tụ với nhau thành fructozơ–1,6– điphotphat (VI) :



(V) *(VI)*

Fructozơ –1,6–điphotphat bị đephotphoryl hóa thành fructozơ–6–photphat. Một phần fructozơ –6–photphat đồng phân hóa thành glucozơ –1–photphat. Từ glucozơ –1–photphat tiếp tục xảy ra phản ứng tổng hợp oligosaccarit và polisaccarit.

Phần fructozơ –6– photphat còn lại tham gia vào một dãy chuyển hóa phức tạp tái tạo lại 1,5–điphotphat–ribulozơ để tiếp tục "đồng hóa" CO_2. Như vậy quá trình tổng hợp monosaccarit trong cây xanh xảy ra theo một chu trình tuần hoàn.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

7. Ý nghĩa và ứng dụng

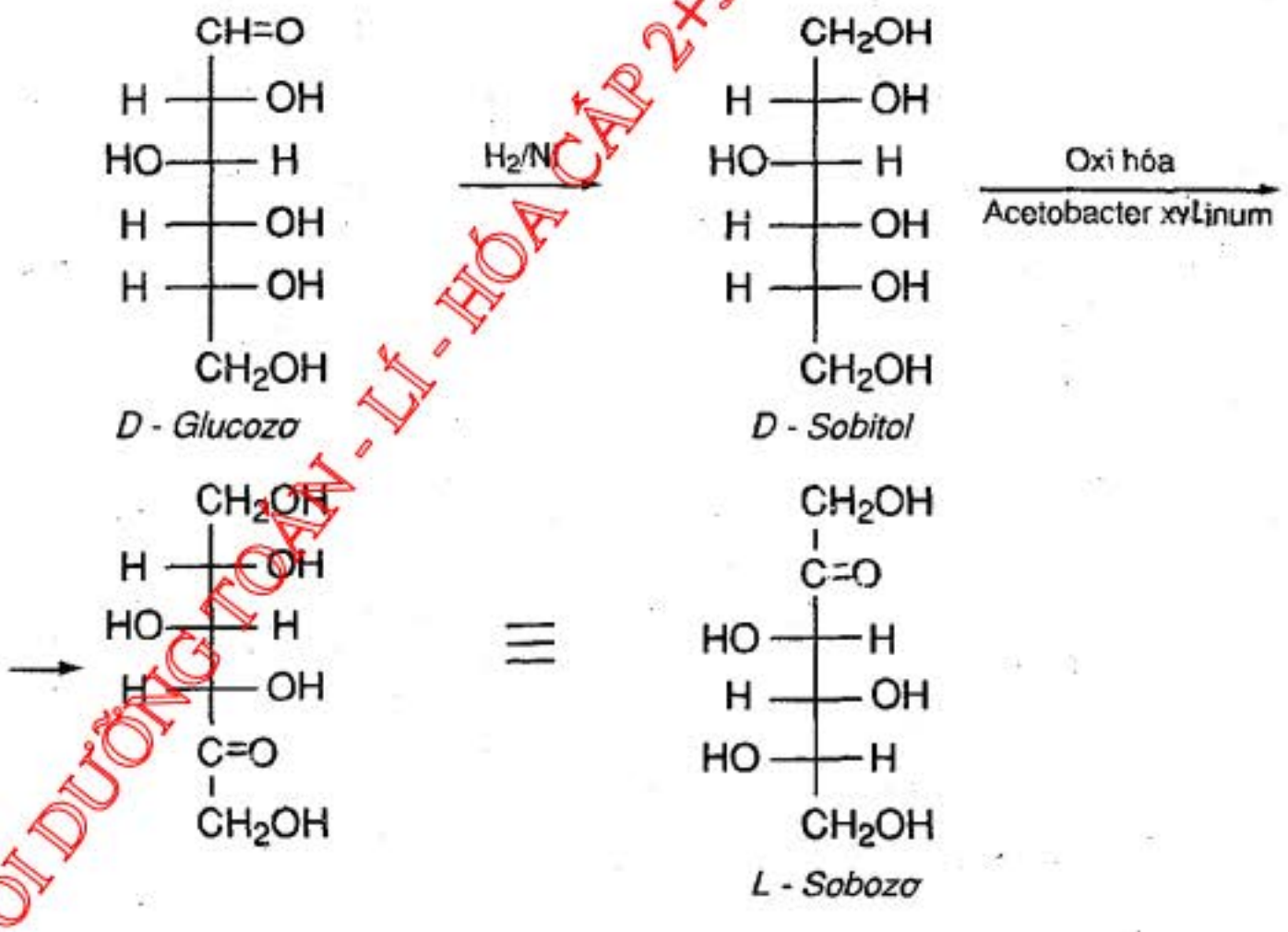
Các triozơ như glixerandehit $HOCH_2 - CHOH - CH = O$ và đihiđroxiaxeton $HOCH_2–CO–CH_2OH$ có phổ biến trong cơ thể sinh vật. chúng là những sản phẩm trung gian của quá trình trao đổi chất.

Các tetrozơ và pentozơ là những sản phẩm trung gian của quá trình quang hợp của cây xanh. Các pentozơ cũng được tạo thành trong một số quá trình trao đổi chất ở sinh vật. Ribozơ và đeoxiribozơ nằm trong thành phần cấu tạo của axit nucleic (xem chương 17).

Các hexozơ quan trọng và có nhiều trong thiên nhiên là D–glucozơ và D–fructozơ. Trong thiên nhiên D–glucozơ có ở trạng thái tự do hoặc là thành phần cấu tạo của polisaccarit (tinh bột, xenlulozơ...) và của oligosaccarit (đường mía, đường mạch nha...)

D–glucozơ và D–fructozơ là thức ăn cung cấp nhiều năng lượng. Trong y học dung dịch D–glucozơ được dùng làm thuốc tăng lực. D–glucozơ cũng là nguyên liệu để tổng hợp vitamin C (axit L–ascobic).

Trong công nghiệp dược phẩm, vitamin C được tổng hợp qua các giai đoạn sau :

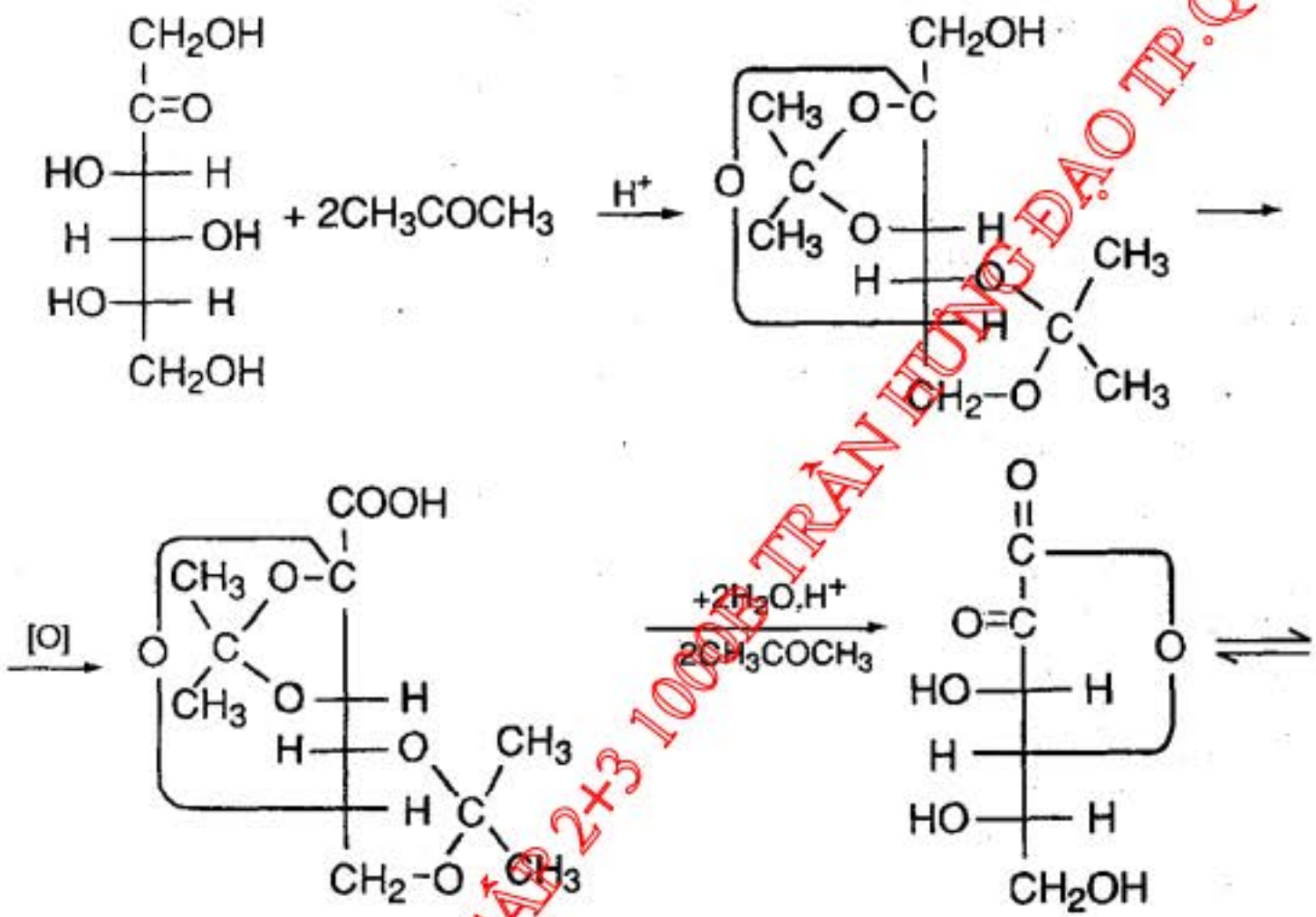


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

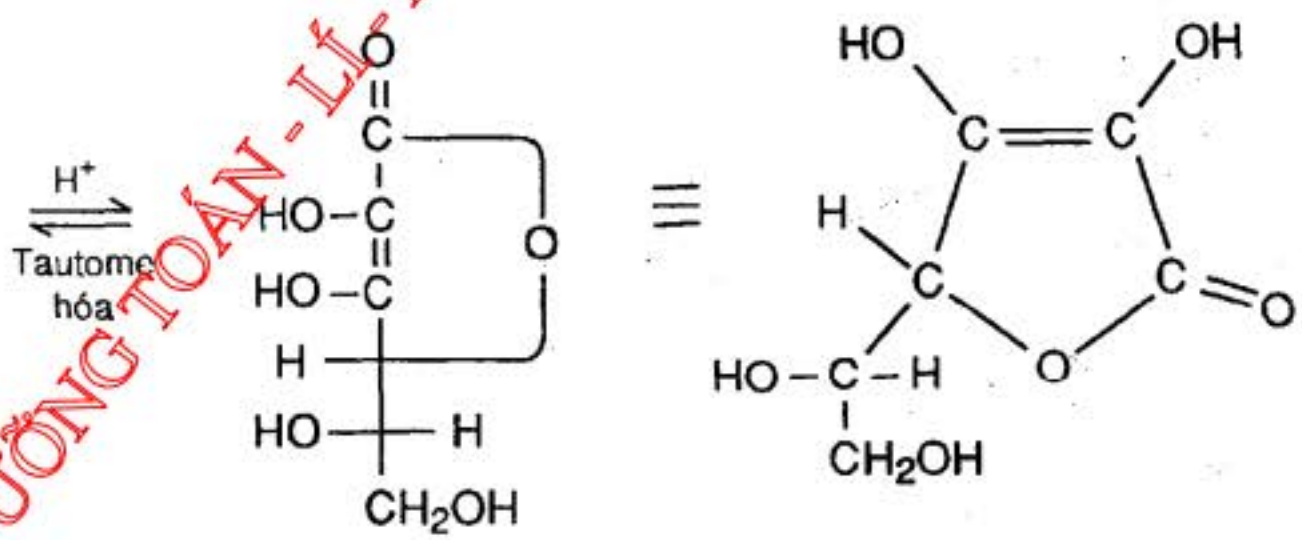
– Khử D–glucozơ thành D–sobitol

– Oxi hóa D–sobitol thành L–sobozơ nhờ tác dụng xúc tác của enzim *Acetobacter xylinum* (xem sơ đồ trên).

– Để bảo vệ một số nhóm OH khỏi bị oxi hóa (ở giai đoạn sau) ta cần chuyển L–sobozơ thành dạng điaxetal bằng cách cho phản ứng



Lacton của axit 2-axeto-L-gulonic



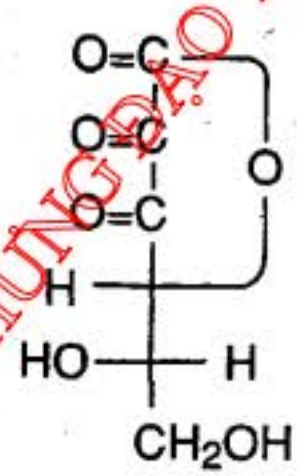
Vitamin C (axit L-ascobic)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

với axeton trong môi trường axit. Trong điều kiện có axit, L–sobozơ phản ứng ở dạng vòng, do vậy bảo vệ được các nhóm OH ở các nguyên tử cacbon số 2, 3, 4, 6.

– Oxihóa nhóm $-CH_2OH$ (nhóm OH không được bảo vệ) thành nhóm –COOH, sau đó thủy phân sản phẩm để loại bỏ các nhóm bảo vệ, thu được lacton của axit 2–xeto–L–gulonic, lacton này tautome hóa thành dạng enđiol. (axit L–ascobic).

Axit L–ascobic dễ bị oxihóa thành axit 2,3–đixetogulonic (cũng có hoạt tính của vitamin C).



đixetogulonic

Vitamin C có tính khử (khử được dung dịch bạc nitrat trong dung dịch amoniac, dung dịch Fehling... Tính chất này được sử dụng để định lượng axit L–ascobic. Axit L–ascobic cũng được sử dụng để làm chất chống oxi hóa trong công nghiệp thực phẩm.

Glucozơ còn được dùng để tráng gương, tráng ruột phích (bình thủy)

II - OLIGOSACCARIT

Oligosaccarit quan trọng nhất là đisaccarit và trisaccarit. Những đisaccarit tiêu biểu là saccarozơ, mantozơ, lactozơ và xenlobiozơ. Đại diện cho trisaccarit là rafinozơ.

1. Trạng thái thiên nhiên

Saccarozơ tự do (còn gọi là đường mía, đường kết tinh, đường kính, đường phèn, đường củ cải...) có nhiều trong cây mía, củ cải đường, quả thốt nốt.

Mantozơ tự do (còn gọi là đường mạch nha) có trong một số thực vật, đặc biệt có nhiều trong mầm thóc.

Lactozơ tự do (còn gọi là đường sữa) có trong sữa người và sữa động vật có vú.

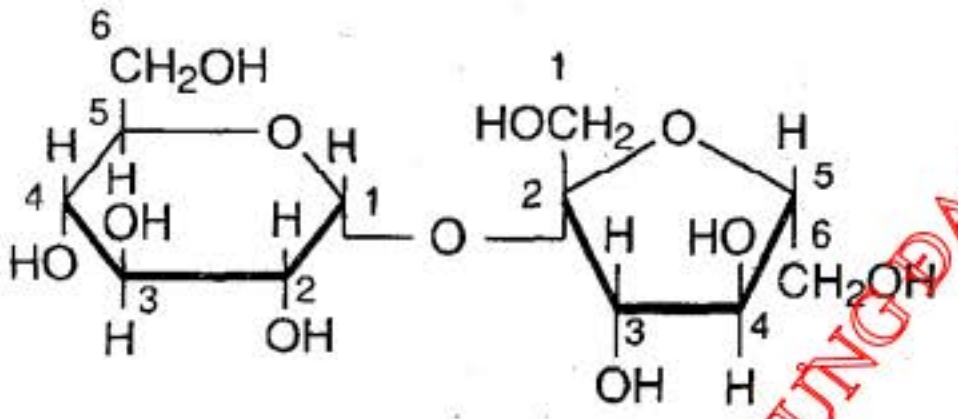
Xenlobiozơ không ở dạng tự do mà ở dạng liên kết trong phân tử xenlulozơ.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Rafinozơ tự do có nhiều (chỉ sau saccarozơ) trong củ cải đường và một số thực vật khác.

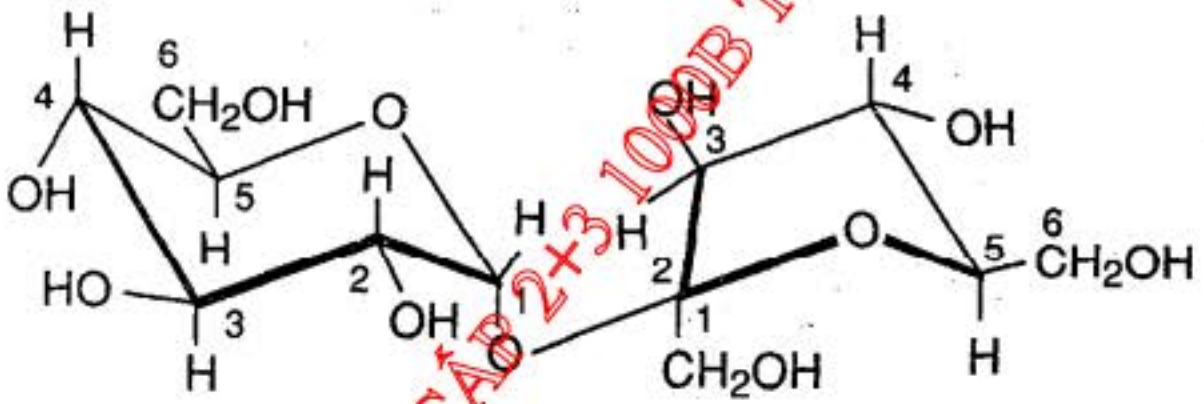
2. Cấu trúc

Phân tử *saccarozơ* được cấu tạo bởi một đơn vị α–D–glucopiranozơ và một đơn vị β–D–fructofuranozơ nhờ liên kết α–1,2–glicozit :



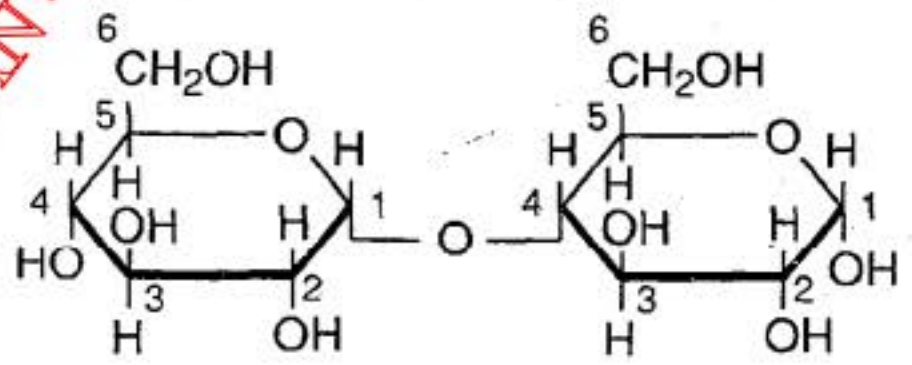
2–O (α–D–glucopiranozyl)–β–D–fructofuranozit

Trong thực tế phân tử saccarozơ tồn tại ở cấu dạng :



Do không còn nhóm OH semiaxetal nên phân tử saccarozơ không còn khả năng mở vòng, do đó saccarozơ là đisaccarit không có tính khử.

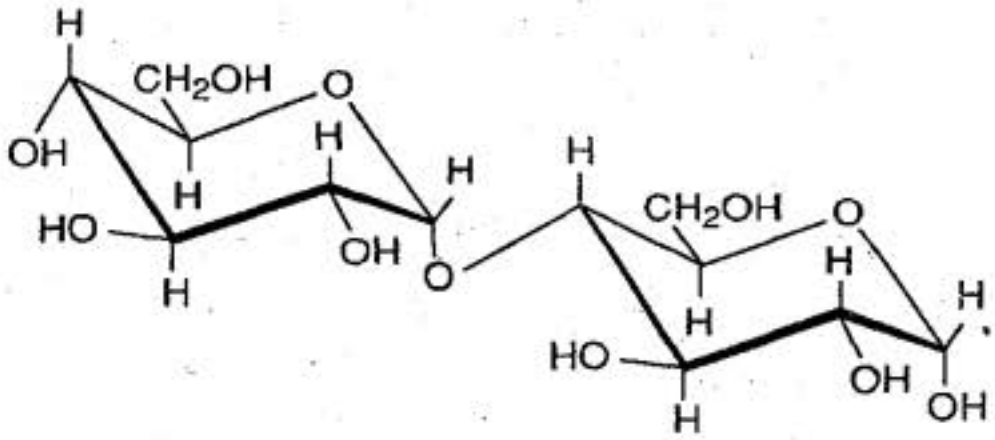
Phân tử *mantozơ* gồm một đơn vị α–D–glucopiranozơ liên kết với một đơn vị α–(hoặc β) –D–glucopiranozơ nhờ liên kết α–1,4–glicozit :



4–O (α–D–glucopiranozyl) –α–D–glucopiranozơ.

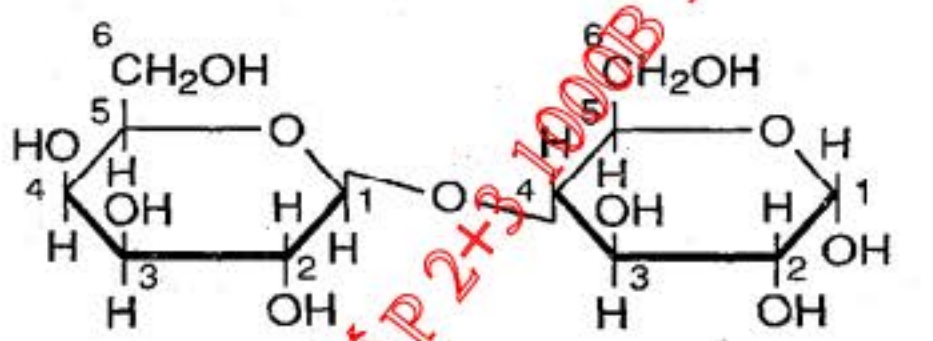
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

• *Mantozơ có cấu dạng :*



Mantozơ là một đisaccarit có tính khử, vì đơn vị glucozơ thứ hai còn nhóm OH semiaxetal tự do nên có khả năng mở vòng tạo ra nhóm cacbonyl. Trong nước, dạng α và β nằm trong một cân bằng : α–mantozơ ⇌ β–mantozơ.

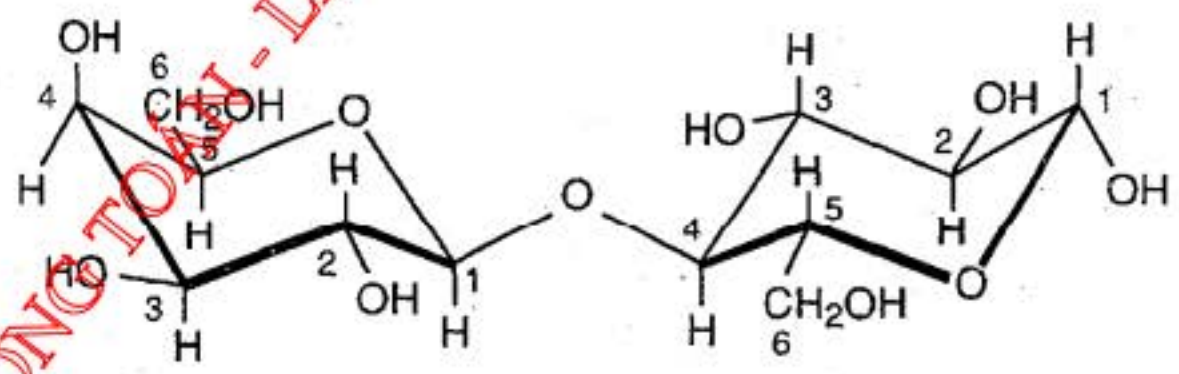
Lactozơ cũng là một đisaccarit có tính khử, được cấu tạo bởi một đơn vị β–D–galactopiranozơ và đơn vị α–(hoặc β) –D–glucopiranozơ. Hai đơn vị này liên kết với nhau bởi liên kết β–1,4–galactozit :



Đơn vị D-galactozơ *Đơn vị D-glucozơ*

4–O– (β–D–galactopiranozyl) –α–D–glucopiranozơ

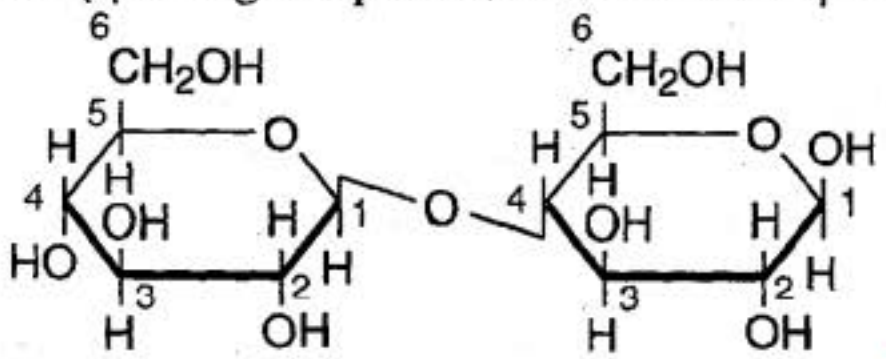
• *Cấu dạng của lactozơ*



Tương tự mantozơ, trong nước dạng α và β của lactozơ cũng nằm trong một cân bằng động.

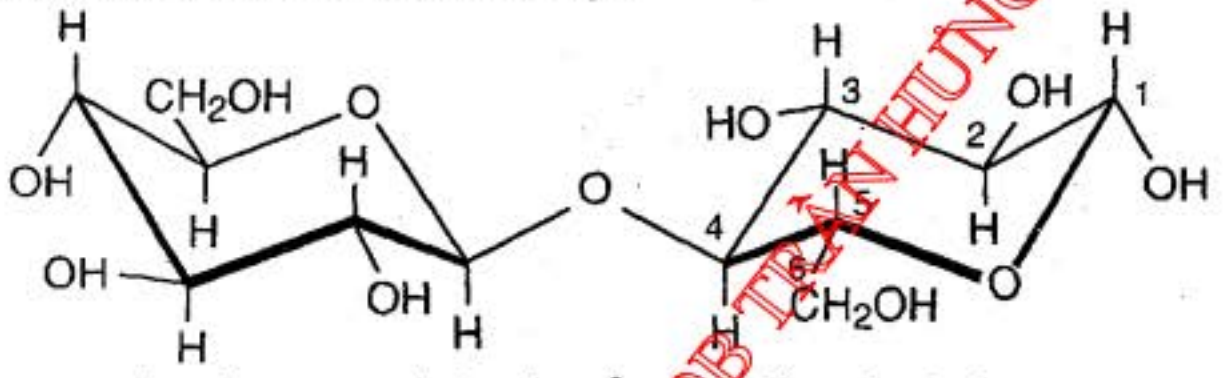
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1006B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Xenlobiozơ là một đisaccarit có tính khử, được điều chế bằng cách thủy phân không hoàn toàn xenlulozơ. Phân tử xenlobiozơ được cấu thành từ hai đơn vị β–D–glucopiranozơ nhờ liên kết β–1,4–glicozit:



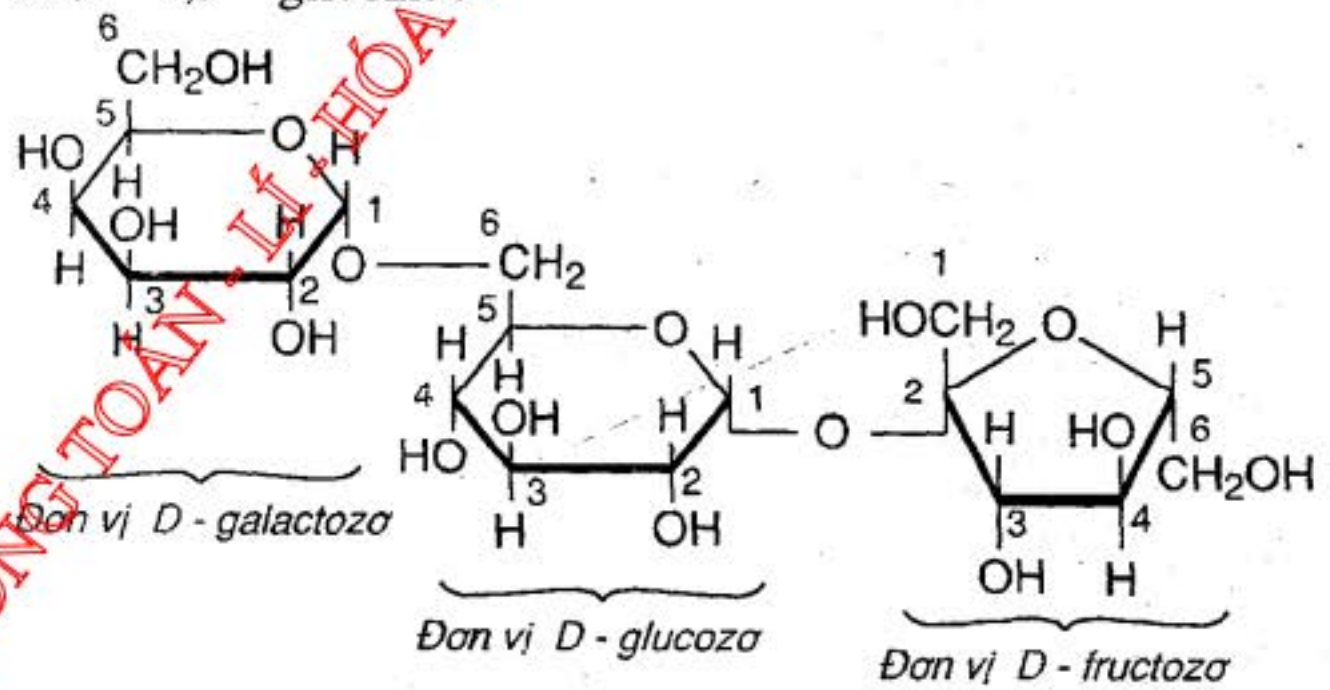
4–O– (β–D–glucopiranozyl)–β–D–glucopiranozơ

• *Xenlobiozơ tồn tại ở cấu dạng :*



Trong nước, dạng α và β chuyển hóa lẫn nhau theo một cân bằng động : α –xenlobiozơ ⇌ β –xenlobiozơ

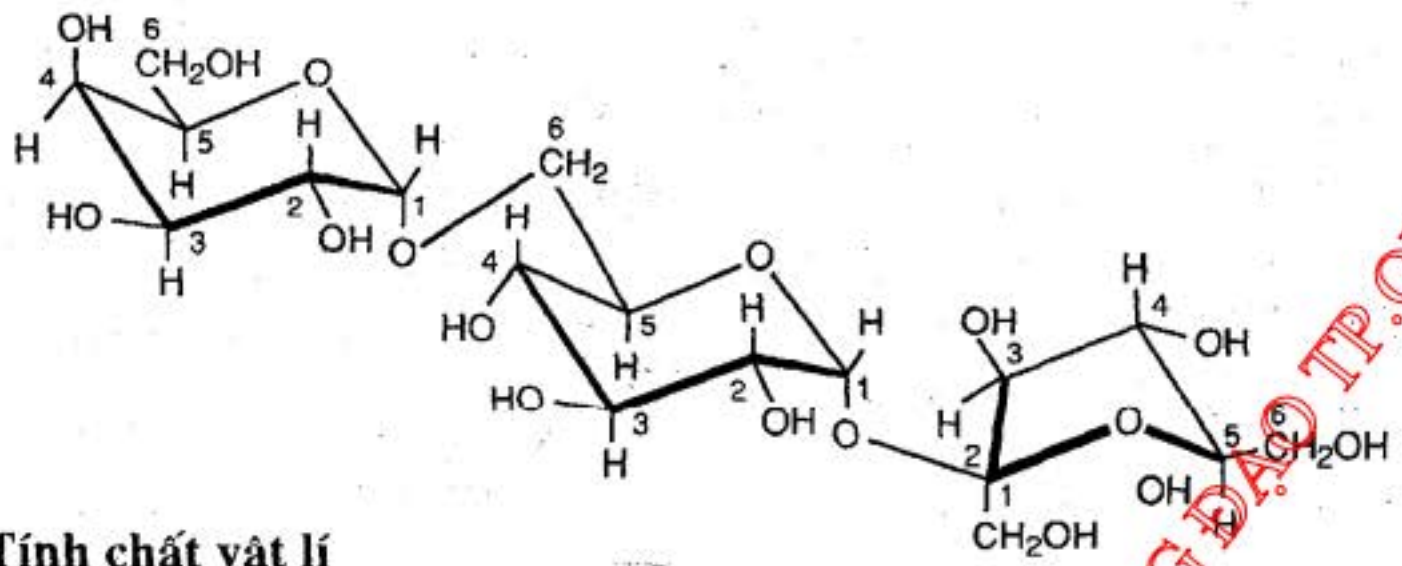
Rafinozơ là một trisaccarit không có tính khử, được cấu thành từ ba đơn vị monosaccarit là α – D – galactopiranozơ, α – D – glucopiranozơ và β – D – fructofuranozơ bởi các liên kết α – 1,6 – galactozit và α – 1,2 – glicozit :



6–O– (α–D–galactopiranozyl) –α–D–glucopiranozyl–β–D–fructopiranozit.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

• *Rafinozơ tồn tại ở cấu dạng :*



3. Tính chất vật lí

Các đisaccarit và trisaccarit đều ở trạng thái rắn, có nhiệt độ nóng chảy và góc quay cực riêng khác nhau (xem bảng 16.3), tan tốt trong nước, không tan hoặc tan kém trong etanol và nhiều dung môi hữu cơ khác.

Bảng 16.3.

NHIỆT ĐỘ NÓNG CHẢY VÀ GÓC QUAY CỰC RIÊNG CỦA MỘT SỐ OLIGOSACCARIT

Oligosaccarit	Nhiệt độ nóng chảy °C	$[\alpha]_D^{20}$ (trong nước)	
		Dạng α hoặc β	α ⇌ β
Saccarozơ	184–185 (bị phân hủy)	66,5°	
α – Mantozơ (dạng monohiđrat)	102–130	112°	137°
β – Mantozơ	180 (bị phân hủy)	173°	
α – Lactozơ (dạng monohidrat)	200	86°	55°
β – Lactozơ	252	35°	
β – Xenlobiozơ	225	14°	35°
Rafinozơ	118 – 120	123°	

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Saccarozơ có góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20} = 66,5^o$ (quay phải). Khi thủy phân hoàn toàn (nhờ axit hoặc enzim) thu được hỗn hợp đẳng phân tử D–glucozơ và D–fructozơ có $[\alpha]_D^{20} = -20^o$ (quay trái). So với góc quay cực của saccarozơ hỗn hợp đẳng phân tử hai monosaccarit trên đã làm thay đổi chiều quay mặt phẳng phân cực của ánh sáng từ *phải* sang *trái* nên hỗn hợp sản phẩm thủy phân saccarozơ được gọi là *"đường nghịch đảo"*.

Các đisaccarit đều có vị ngọt. Saccarozơ ngọt gấp khoảng 3 lần mantozơ, mantozơ ngọt gấp 2 lần lactozơ.

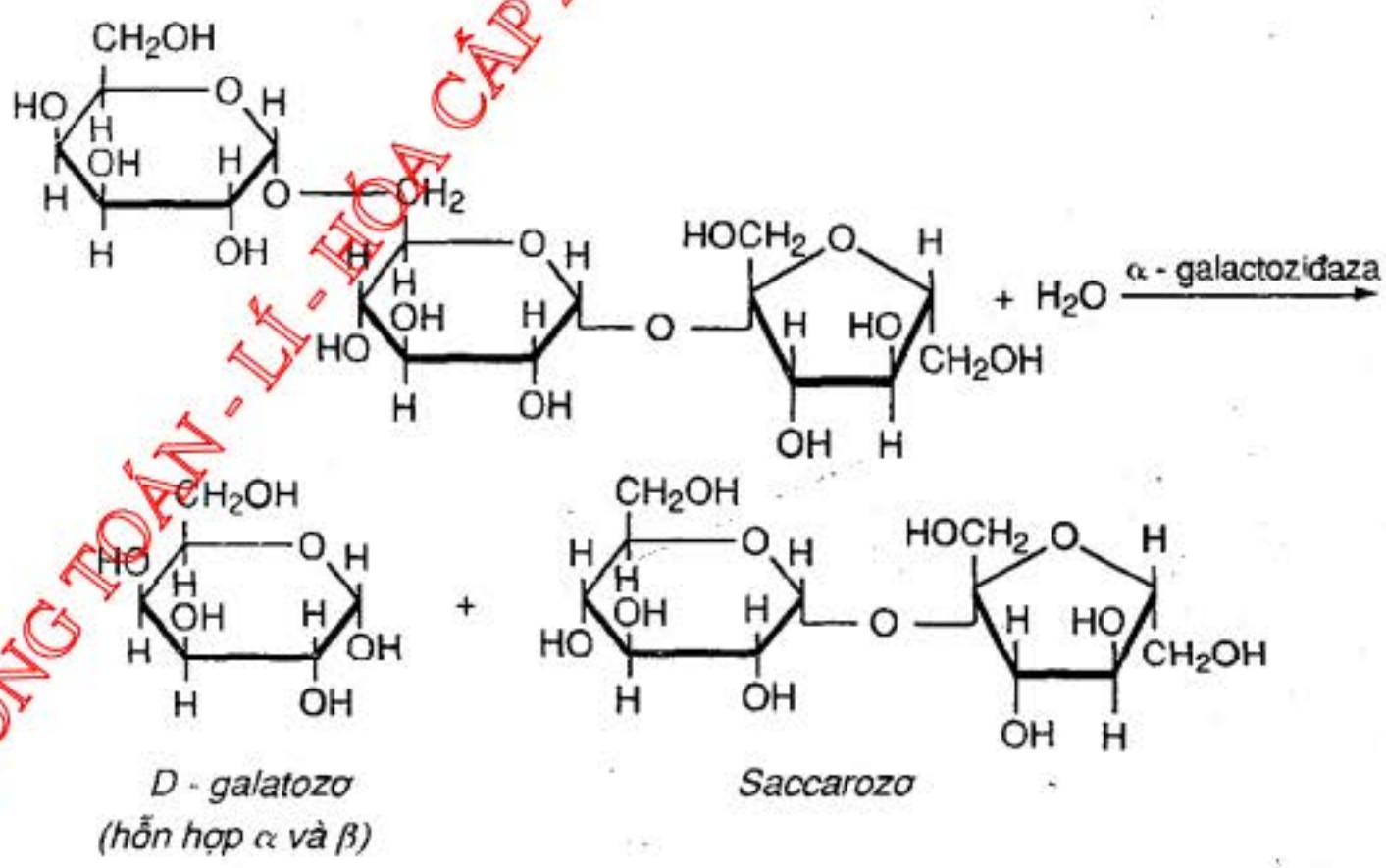
4. Tính chất hóa học

a) Phản ứng thủy phân

Các đisaccarit và trisaccarit đều dễ bị thủy phân bởi dung dịch axit vô cơ loãng hoặc enzim thích hợp cho các monosaccarit. Ví dụ :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow[\text{hoặc enzim}]{H^+,\ t^o} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Saccarozơ *D–glucozơ* *D–fructozơ*



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Thủy phân *mantozơ* cho *D–glucozơ*, thủy phân *lactozơ* nhờ xúc tác axit hoặc enzim β–galactoziđaza (enzim đặc hiệu cho phản ứng thủy phân các β–galactozit) cho hỗn hợp *D-galactozơ* và *D-glucozơ*, thủy phân xenlobiozơ (nhờ xúc tác axit hoặc enzim β– glucoziđaza) cho *D–glucozơ*. Khi thủy phân hoàn toàn *rafinozơ* nhờ xúc tác axit thu được hỗn hợp *D–galactozơ*, *D–glucozơ* và *D–fructozơ;* nếu thủy phân nhờ enzim α–galactoziđaza (enzim đặc hiệu cho phản ứng thủy phân các α–galactozit) lại thu được hỗn hợp *D–galactozơ* và *saccarozơ* :

b) Phản ứng của các nhóm OH

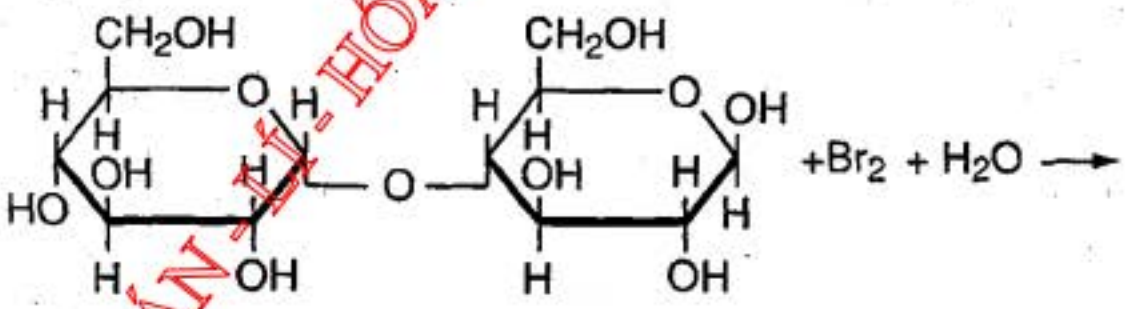
Tương tự monosaccarit, ở nhiệt độ phòng các nhóm OH của đisaccarit và trisaccarit phản ứng với $Cu(OH)_2$ trong môi trường kiềm cho đung dịch phức chất màu xanh lam.

Các nhóm OH của đisaccarit cũng được ete hóa và este hóa. Ví dụ saccarozơ phản ứng với đimetylsunfat trong môi trường kiềm cho octa–O–metylsaccarozơ, phản ứng với anhiđrit axetic cho saccarozơ octaaxetat.

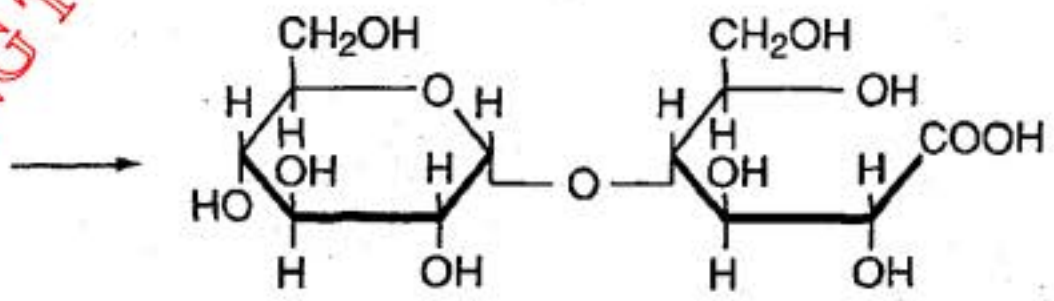
c) Phản ứng của nhóm cacbonyl

Những đisaccarit còn nhóm OH semiaxetal tự do như mantozơ, lactozơ, xenlobiozơ đều có khả năng mở vòng tạo ra nhóm anđehit, vì vậy chúng đều tham gia các phản ứng :

– Tráng bạc, khử Fehling, khử nước brom... Ví dụ :



Mantozơ



Axit mantobionic

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CHO 2K3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– Phản ứng với phenylhiđrazin cho phenylosazon. Ví dụ mantosazon (tức phenylosazon của mantozơ).

III – POLISACCARIT

Polisaccarit quan trọng và tiêu biểu là *tinh bột*, *xenlulozơ* và *glicozen*... Những polisaccarit nêu trên được cấu thành từ một loại monosaccarit là D–glucozơ nên còn gọi là *homopolisaccarit*.

1. Tinh bột

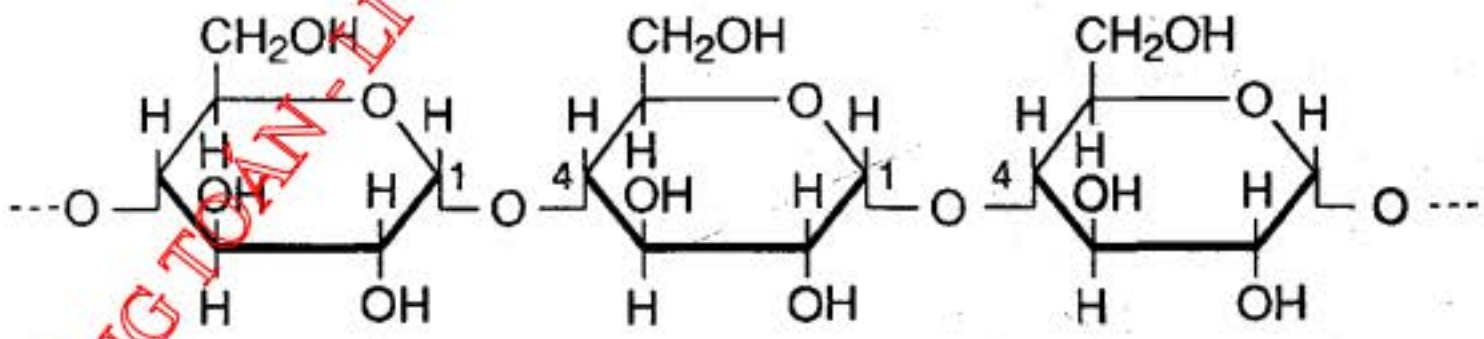
a) Trạng thái thiên nhiên

Tinh bột là polisaccarit dự trữ của thực vật. Tinh bột được tích lũy chủ yếu trong các loại hạt, củ và quả (gạo, mì, ngô, khoai tây, khoai lang, khoai sọ, sắn, chuối, táo...). Gạo chứa nhiều tinh bột nhất (khoảng 80%), mì chứa khoảng 70%, khoai tây chứa khoảng 20%, các loại củ và quả khác chứa ít tinh bột hơn.

b) Cấu trúc

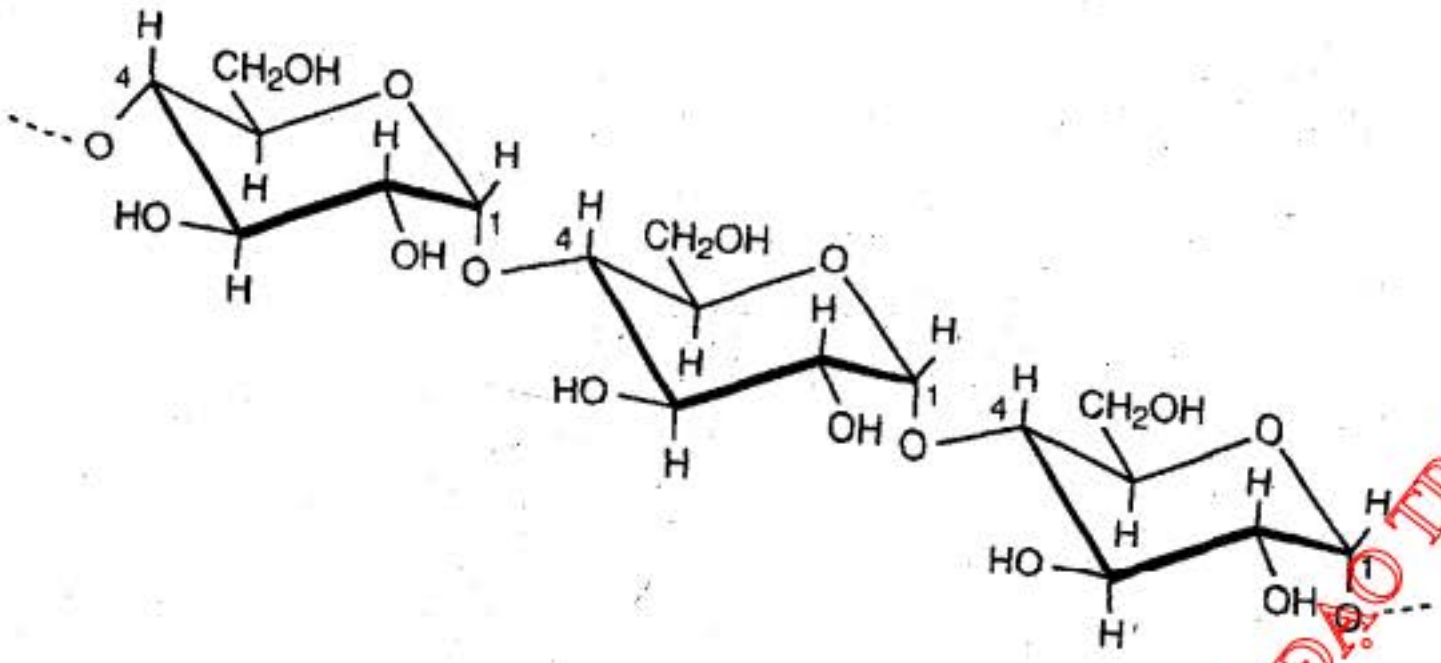
Tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$ là hỗn hợp của hai loại polisaccarit : *Amilozơ* và *amilopectin*. Cả hai loại polisaccarit này đều được cấu tạo bởi các đơn vị α–D–glucopiranozơ.

Phân tử *amilozơ* có cấu tạo không phân nhánh, gồm các đơn vị α–D–glucopiranozơ kết hợp với nhau nhờ các liên kết α–1,4–glicozit:

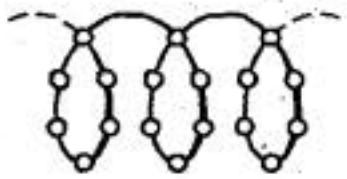


Các đơn vị glucozơ đều tồn tại ở cấu dạng ghế, toàn mạch phân tử có cấu trúc dạng xoắn theo kiểu lò xo (xem hình 16.1, mỗi vòng xoắn thường có 6 đơn vị glucozơ).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



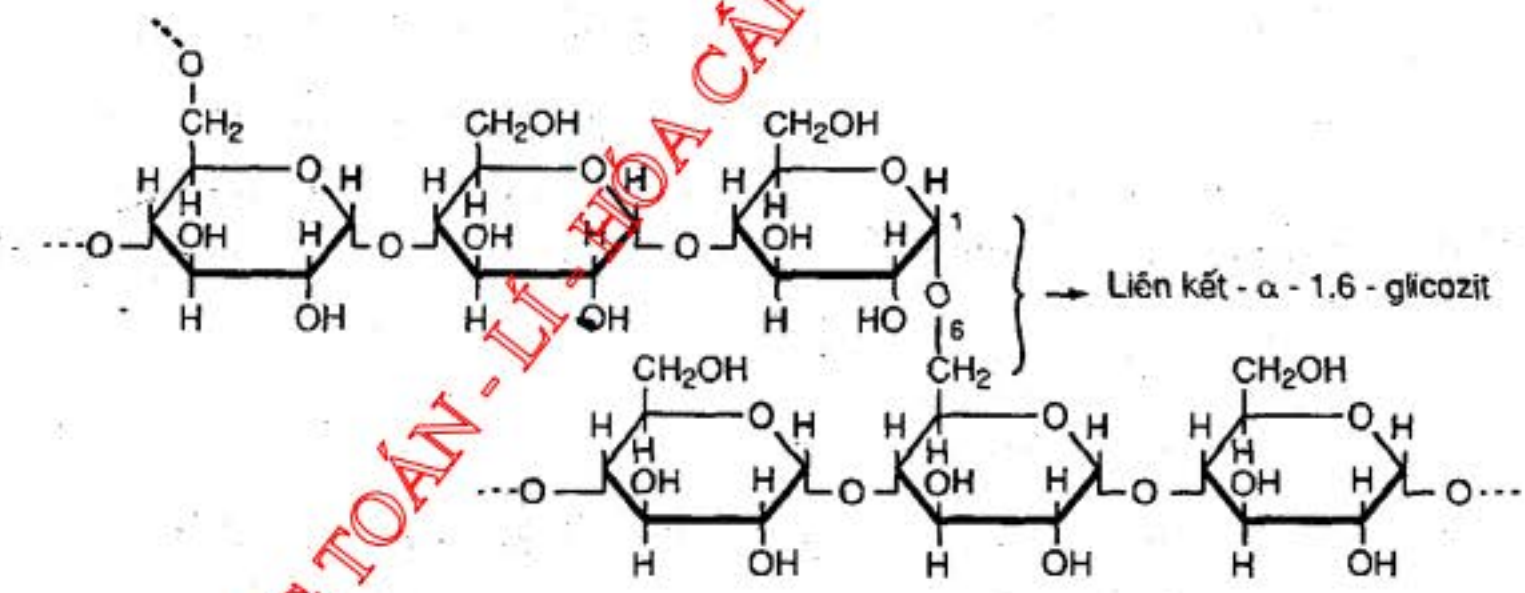
Cấu dạng của các đơn vị glucozơ trong phân tử amilozơ



Hình 16.1. *Cấu trúc xoắn của phân tử amilozơ (mỗi vòng tròn biểu thị một đơn vị glucozơ)*

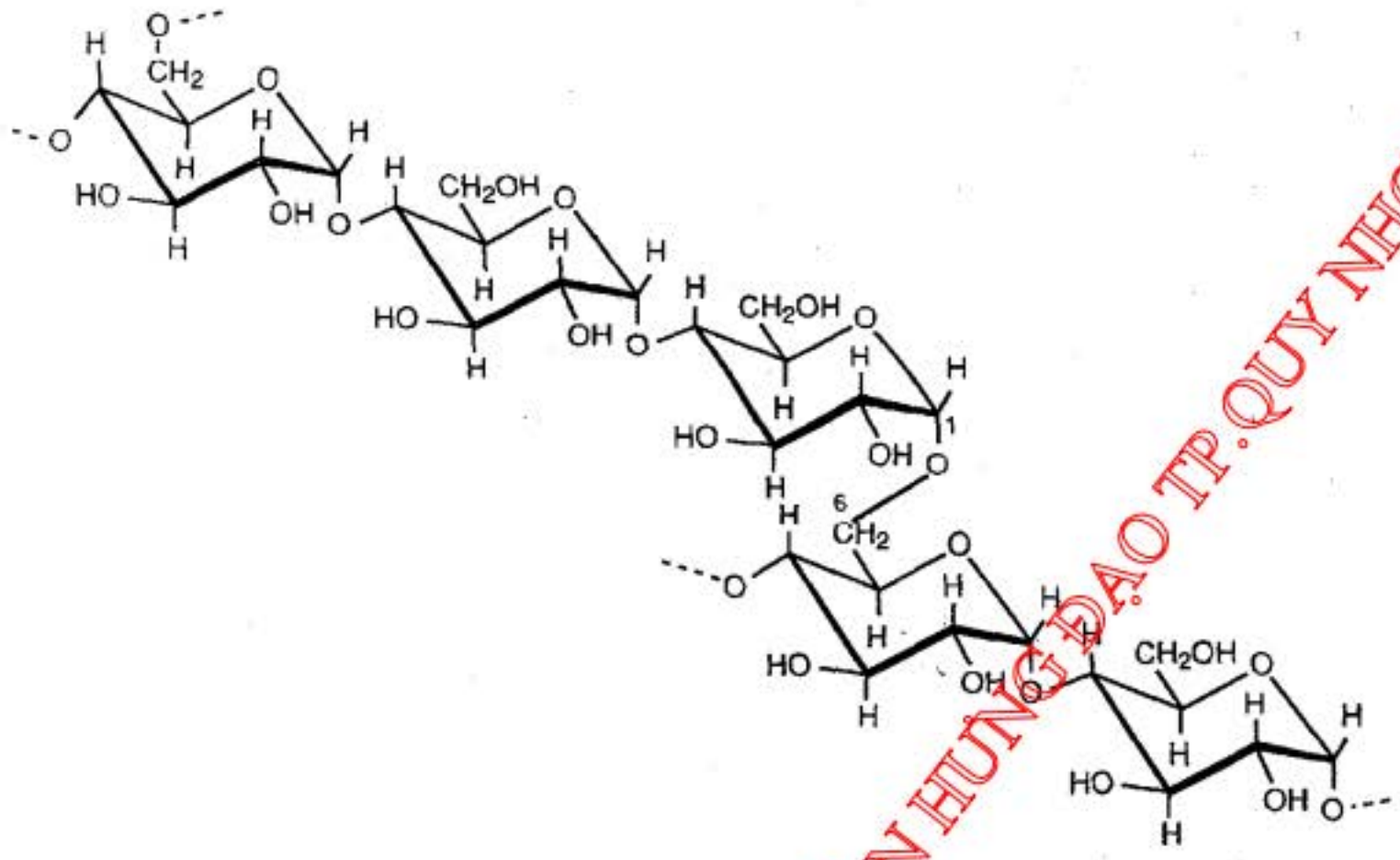
Cấu trúc xoắn được giữ vững nhờ liên kết hiđro giữa các nhóm hiđroxyl.

Phân tử *amilopectin* có cấu tạo phân nhánh, gồm một số mạch amilozơ *kết hợp* với nhau nhờ liên kết α–1,6–glucozit :



Các đơn vị glucozơ trong phân tử amilopectin cũng tồn tại ở cấu dạng ghế :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Phân tử khối của amilopectin (khoảng 1.000.000 đvC) lớn hơn của amilozơ (khoảng 200.000 đvC).

c) Tính chất vật lí

Tinh bột (thường chứa khoảng 10 – 20% amilozơ và 80 – 90% amilopectin) tồn tại ở dạng hạt, không tan trong nước lạnh, tan được trong nước nóng, giá trị góc quay cực riêng $[\alpha]_D^{20}$ từ $+180^o$ đến $+210^o$. Dung dịch amilozơ có độ nhớt thấp hơn độ nhớt của dung dịch amilopectin. Khi đun nóng, cấu trúc phân tử của amilopectin bị thay đổi nhiều và gây ra hiện tượng *hồ hóa tinh bột*.

d) Tính chất hóa học

– Phản ứng thủy phân

Tinh bột bị thủy phân bởi dung dịch axit vô cơ loãng, nóng cho sản phẩm cuối cùng là D–glucozơ :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,\ t^o} n\ C_6H_{12}O_6$$

D–glucozơ

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 0931000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Các sản phẩm trung gian $(C_6H_{10}O_5)_x$ có phân tử khối nhỏ hơn phân tử khối của tinh bột gọi là *đextrin*.

Phản ứng thủy phân tinh bột cũng xảy ra nhờ xúc tác của các enzim khác nhau. Ví dụ enzim amilaza có trong mầm lúa và trong nước bọt xúc tác cho phản ứng thủy phân tạo thành *đextrin*, rồi thành *mantozơ*. Enzim *mantaza* có trong ruột xúc tác cho phản ứng thủy phân *mantozơ* thành D–glucozơ :

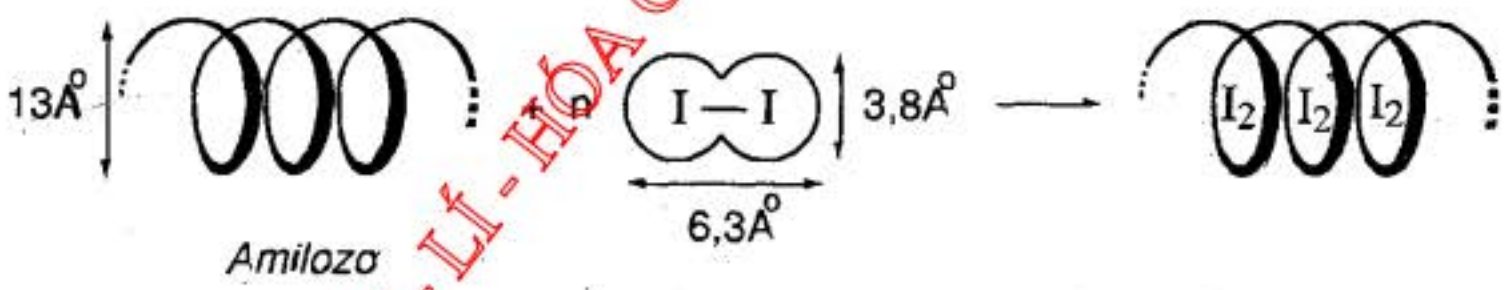
$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[\alpha\text{–amilaza}]{H_2O} \underset{\text{Các đextrin } (x<n)}{(C_6H_{10}O_5)_x} \xrightarrow[\beta\text{–amilaza}]{H_2O}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[\text{Mantaza}]{H_2O} \underset{\text{D–glucozơ}}{C_6H_{12}O_6}$$
Mantozơ

Đextrin còn được gọi là *tinh bột tan*, vì dễ tan trong nước hơn tinh bột thường :

– *Phản ứng với iot*

Khi cho dung dịch iot phản ứng với hồ tinh bột ở nhiệt độ phòng, các vòng xoắn amilozơ bao bọc các phân tử iot tạo ra "hợp chất" có màu xanh tím :



Amilozơ

Khi đun nóng, màu xanh tím bị biến mất do liên kết hiđro giữa các vòng xoắn bị phân cắt, mạch phân tử amilozơ duỗi thẳng nên các phân tử iot thoát ra khỏi phân tử amilozơ. Khi để nguội màu xanh lại xuất hiện.

Phản ứng màu của iot với tinh bột được dùng để nhận biết tinh bột, ngược lại dung dịch hồ tinh bột cũng dùng để nhận biết iot.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Tinh bột không phản ứng với thuốc thử Tollens, dung dịch Fehling, nước brom.

2. Glicogen

Glicogen $(C_6H_{10}O_5)_n$ (còn gọi là tinh bột động vật) là polisaccarit dự trữ ở người và động vật, tập trung chủ yếu ở gan và cơ. Cũng đã phát hiện thấy glicogen có ở một số loại men và nấm.

Glicogen được cấu tạo từ các đơn vị α–D–glucopiranozơ nhờ các liên kết α–1,4–glicozit và α–1,6–glicozit. Phân tử glicogen có cấu tạo phân nhánh tương tự amilopectin nhưng mức độ phân nhánh cao hơn. Phân tử khối của glicogen khá lớn, dao động trong khoảng từ 100.000 đến 10.000.000 đvC.

Glicogen tan trong nước, cho màu đỏ tím hoặc đỏ nâu với iot. Thủy phân hoàn toàn glicogen nhờ tác dụng xúc tác của axit vô cơ loãng hoặc enzim thu được D–glucozơ.

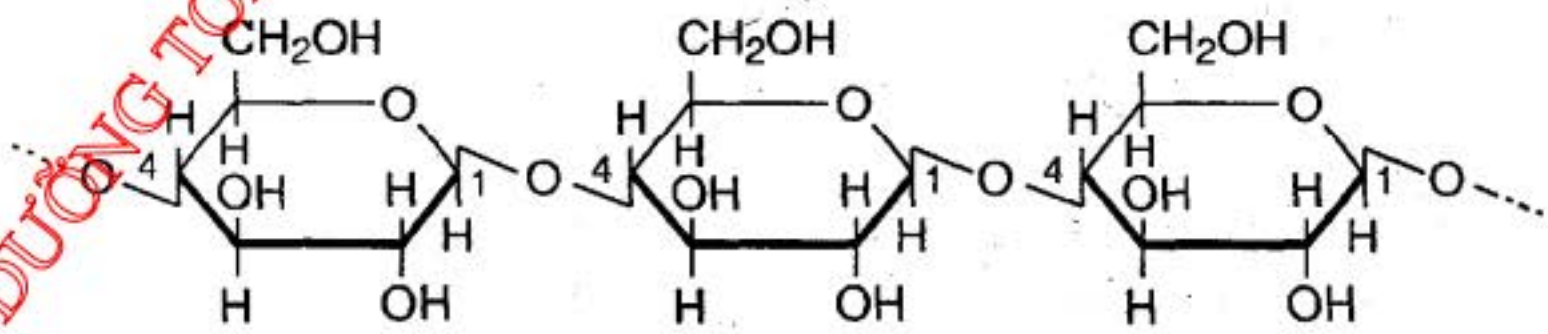
3. Xenlulozơ

a) Trạng thái thiên nhiên

Xenlulozơ là thành phần chính của thành tế bào thực vật. Xenlulozơ có nhiều trong sợi bông (khoảng 98% xenlulozơ), trong các loại sợi khác (đay, gai...), trong gỗ (khoảng 40 – 50% xenlulozơ) và trong thân các cây tre, nứa...

b) Cấu trúc

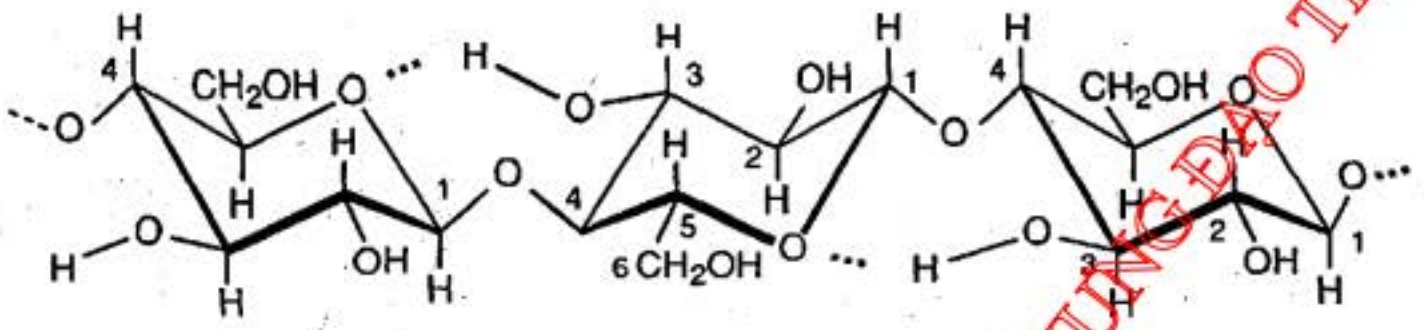
Phân tử xenlulozơ $(C_6H_{10}O_5)_n$ có cấu trúc không phân nhánh, gồm các đơn vị β–D–glucopiranozơ liên kết với nhau nhờ các liên kết β–1,4–glicozit :



BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Vì mỗi đơn vị glucozơ còn ba nhóm OH tự do nên có thể viết công thức hóa học của xenlulozơ là $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Các đơn vị D–glucopiranozơ trong phân tử xenlulozơ cũng tồn tại ở cấu dạng ghế, giữa nguyên tử O trong vòng của đơn vị này với nhóm OH ở nguyên tử C_3 của đơn vị glucozơ bên cạnh tạo ra liên kết hiđro :



Phân tử khối của xenlulozơ rất lớn (khoảng 1.000.000 đến 2.400.000 đvC), lớn hơn phân tử khối của amilopectin.

c) Tính chất vật lí

Xenlulozơ tồn tại ở dạng sợi, màu trắng, không tan trong nước và các dung môi hữu cơ thông thường, tan được trong dung dịch hợp chất phức của muối đồng (II) với NH_3.

d) Tính chất hóa học

– Phản ứng thủy phân :

Xenlulozơ bị thủy phân hoàn toàn bởi dung dịch axit vô cơ loãng hoặc nhờ enzim xenlulaza(*) cho sản phẩm cuối cùng là D–glucozơ :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow[\text{enzim}]{H^+,\ t^o} n\ C_6H_{12}O_6$$

Phản ứng thủy phân xenlulozơ nhờ enzim thích hợp xúc tác có thể dừng lại ở giai đoạn tạo ra xenlobiozơ.

(*) Enzim xenlulaza chỉ có trong cơ thể một số động vật (như trâu, bò...), không có trong cơ thể người.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2, 3 310000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– *Phản ứng của các nhóm OH :*

Phản ứng với axit nitric Xenlulozơ phản ứng với HNO_3 đặc nóng có H_2SO_4 đặc xúc tác tạo ra hỗn hợp xenlulozơ đinitrat và xenlulozơ trinitrat :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2OH(ONO_2)_2]_n + 2nH_2O$$

xenlulozơ đinitrat

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

xenlulozơ trinitrat

Tỉ lệ hai sản phẩm xenlulozơ đinitrat và xenlulozơ trinitrat phụ thuộc vào thành phần của hỗn hợp HNO_3: H_2SO_4 và thời gian phản ứng. Xenlulozơ nitrat chứa khoảng 2,5 – 2,6 nhóm ONO_2 trên một đơn vị glucozơ được dùng để sản xuất thuốc nổ. Xenlulozơ nitrat chứa hàm lượng nitơ thấp hơn (khoảng 2,1 – 2,5 nhóm ONO_2 trên một đơn vị glucozơ) được dùng để sản xuất chất dẻo xenluloit và sơn.

Các xenlulozơ nitrat tan được trong axeton và một số este.

Phản ứng với anhiđrit axetic : Xenlulozơ phản ứng với $(CH_3CO)_2O$ trong CH_3COOH có H_2SO_4 xúc tác tạo thành xenlulozơ triaxetat (còn gọi là triaxetyl xenlulozơ).

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

xenlulozơ triaxetat

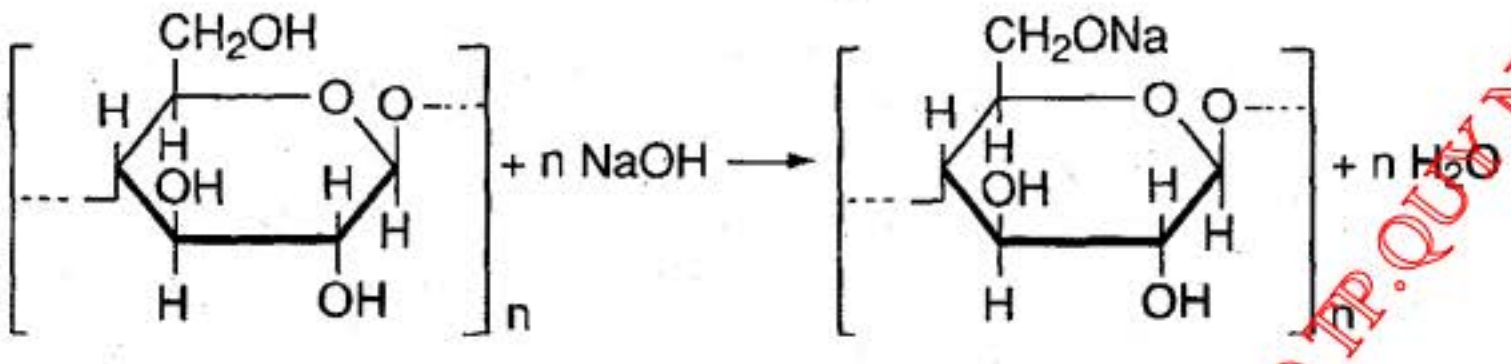
Xenlulozơ điaxetat được điều chế bằng cách thủy phân không hoàn toàn xenlulozơ triaxetat bởi dung dịch nước – axit axetic.

Các xenlulozơ axetat đều không bền đối với tác dụng của dung dịch axit và bazơ, dễ tan trong axeton và hỗn hợp etyl axetat với etanol.

Trong công nghiệp xenlulozơ axetat được dùng để sản xuất *tơ axetat*, phim ảnh, màng cách điện, sơn...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Phản ứng với dung dịch NaOH và CS_2 Xenlulozơ tác dụng với dung dịch NaOH đặc cho " xenlulozơ kiềm" :



Xenlulozơ kiềm

Chế hóa "*xenlulozơ kiềm*" với cacbon đisunfua CS_2 thu được *xenlulozơ xangtogenat:*

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nCS_2 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2\,O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S\,Na]_n$$

xenlulozơ xangtogenat

Xenlulozơ xangtogenat : khác với xenlulozơ ở chỗ tan được trong dung dịch NaOH loãng tạo thành dung dịch rất nhớt, từ đó có tên là "visco". Thủy phân *xenlulozơ xangtogenat* bằng dung dịch H_2SO_4 thu được *xenlulozơ hiđrat :*

$$[C_6H_7O_2(OH)_2O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S\,Na]_n + \frac{n}{2}\,H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3\,]_n + \frac{n}{2}\,Na_2SO_4 + nCS_2$$

Xenlulozơ hiđrat

Xenlulozơ hiđrat: có công thức hóa học tương tự xenlulozơ nhưng mạch phân tử ngắn hơn, độ bền hóa học kém hơn nhưng háo nước hơn. Công nghiệp dệt đã sử dụng *xenlulozơ hiđrat* để sản xuất tơ hóa học, gọi là *tơ visco.*

Phản ứng với dung dịch phức chất $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ Dung dịch phức chất $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (có tên là nước Svayde) được tạo thành từ $Cu(OH)_2$ và dung dịch NH_3. Xenlulozơ tan trong "nước Svayde" cho dung dịch nhớt, do tạo thành hợp chất phức giữa xenlulozơ với

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

ion đồng. Khi bị thủy phân hợp chất phức chuyển thành *xenlulozơ hiđrat* dùng để sản xuất tơ hóa học (*tơ đồng–amoniac*).

☐ *Sơ lược về phương pháp sản xuất tơ visco và tơ axetat.*

Tơ visco: Khuấy trộn xenlulozơ với dung dịch NaOH 18 – 20% được *"xenlulozơ kiềm"*. Sau khi loại bỏ NaOH dư, nghiền nhỏ "xenlulozơ kiềm" nấu sơ bộ rồi chế hóa với CS_2 thu được dung dịch *xenlulozơ xangtogenat* có màu vàng da cam. Lọc cẩn thận rồi bơm dung dịch qua mũ phun bằng kim loại (mũ phun có từ 15.000 đến 20.000 lỗ rất nhỏ, đường kính mỗi lỗ khoảng 0,1mm). Chùm tia visco được phun vào bể chứa dung dịch H_2SO_4, xenlulozơ xangtogenat bị thủy phân thành xenlulozơ hiđrat ở dạng sợi ống mượt như tơ. Tơ visco chiếm vị trí hàng đầu trong các loại tơ hóa học và cũng là loại tơ rẻ nhất, rẻ hơn tơ tằm.

Tơ axetat: Hòa tan xenlulozơ axetat trong hỗn hợp axeton và etanol. Khuấy trộn đều, lọc để thu lấy dung dịch. Bơm dung dịch qua mũ phun vào tháp bằng nhôm. Bơm không khí nóng (60 – 70°C) vào tháp nhôm theo chiều ngược với dòng dung dịch xenlulozơ axetat. Do ảnh hưởng của không khí nóng axeton và ancol bay hơi, xenlulozơ axetat chuyển thành sợi.

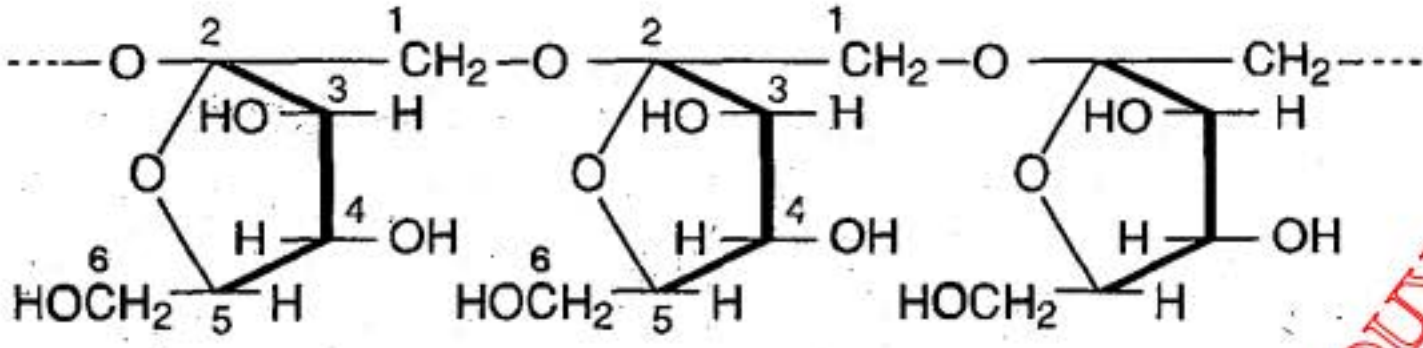
Tơ axetat mềm mại, đẹp, rất bền nên được dệt thành lụa và các sản phẩm dệt kim.

4. Một số polisaccarit khác

a) Fructozan

Fructozan là polisaccarit dự trữ của thực vật, có chủ yếu trong một số loài có củ. Đại diện cho fructozan là inulin. *Inulin* $(C_6H_{10}O_5)_n$ có trong củ một số loài cây có hoa, ví dụ cây hoa thược dược... Phân tử inulin gồm các đơn vị β–D–fructofuranozơ nối với nhau nhờ các liên kết 1,2–glicozit :

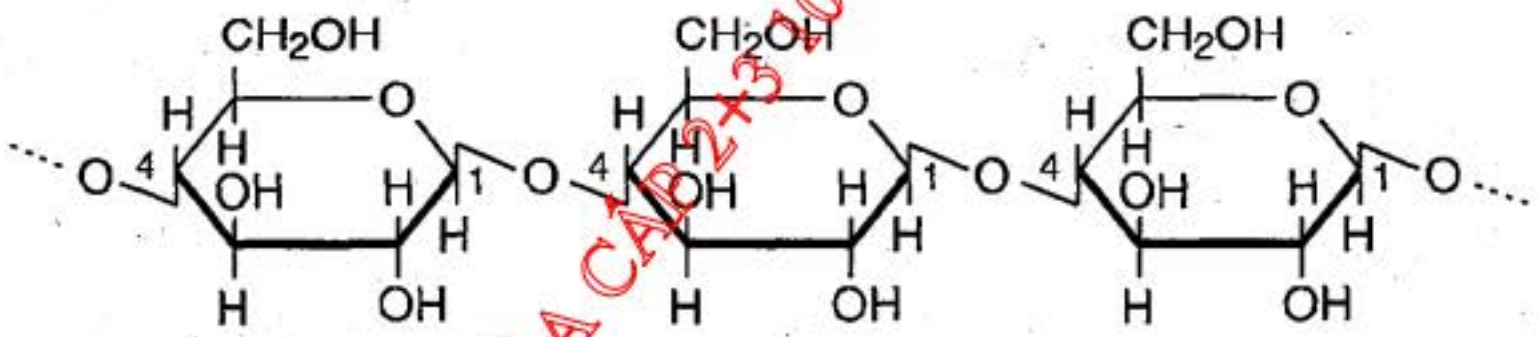
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Phân tử khối của inulin dao động trong khoảng từ 5000 – 6000 đvC.

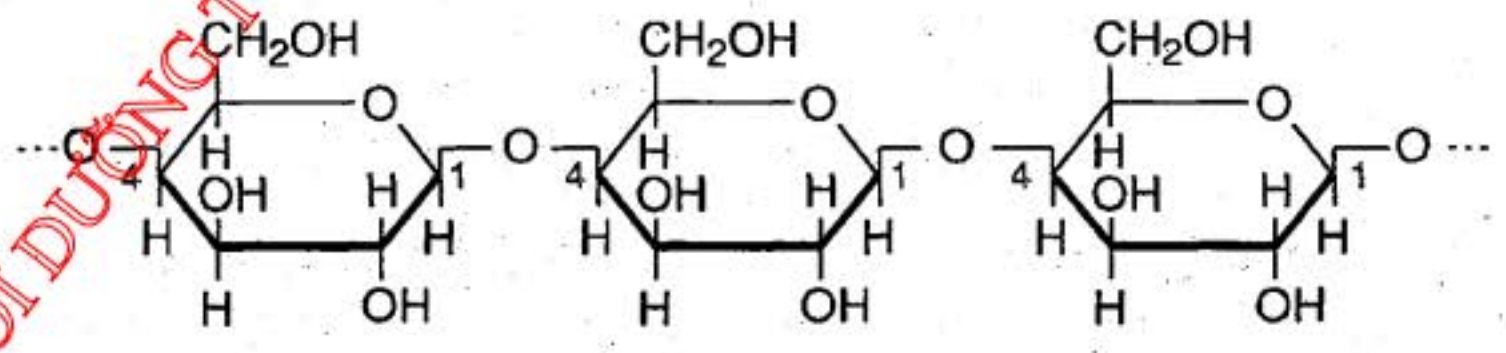
b) Mannan

Mannan là polisaccarit có trong các loại men nấm, rong tảo, và một số thực vật bậc cao. Mannan được cấu tạo chủ yếu từ các đơn vị D–mannopiranozơ. Mannan tách từ men thường có cấu trúc phân nhánh và các liên kết glicozit khác nhau (α – 1,2 – glicozit, α–1,3–glicozit). Mannan trong rong, tảo hoặc hạt có cấu trúc không phân nhánh gồm các đơn vị β–D–mannozơ nối nhau bởi liên kết β–1,4–glicozit. Ví dụ từ một loại hạt đã tách được mannan có cấu trúc :



c) Galactan

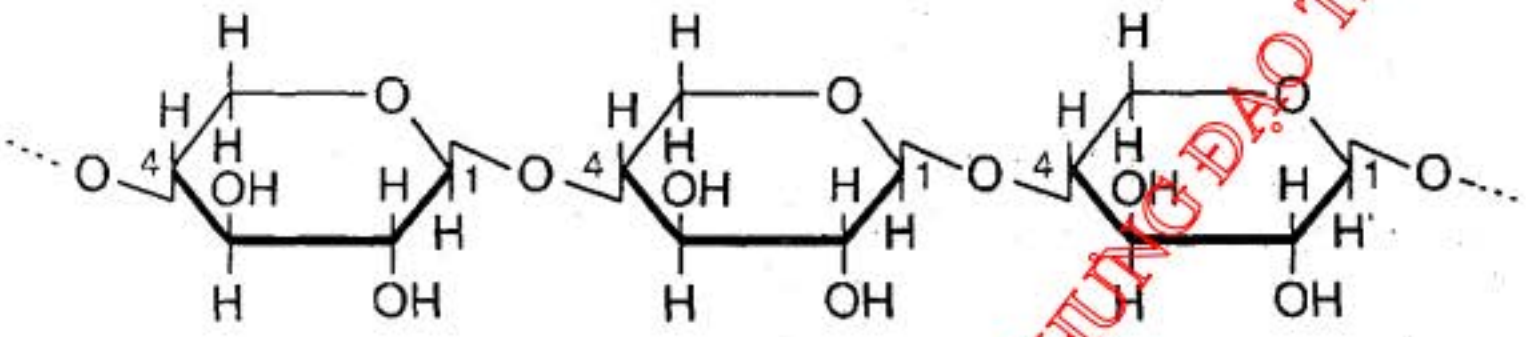
Galactan là polisaccarit có phổ biến trong giới thực vật. Ví dụ từ một loại đậu tách được galactan có cấu trúc không phân nhánh, gồm các đơn vị β–D–galactopiranozơ liên kết với nhau bởi các liên kết β–1,4–glicozit :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

d) Xilan

Xilan là polisaccarit có trong gỗ cùng với xenlulozơ, đặc biệt có nhiều trong lõi ngô và một số sản phẩm nông nghiệp khác. Tùy theo nguyên liệu tách ra chúng mà xilan có cấu trúc khác nhau. Ví dụ mạch chính của xilan tách từ rơm rạ gồm các đơn vị β–D–xilopiranozơ (pentozơ) nối với nhau nhờ các liên kết β–1,4–glicozit :

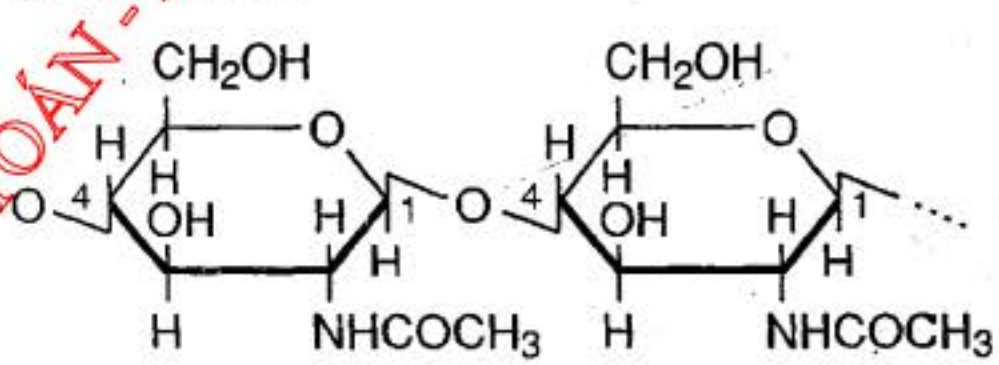


e) Đextran

Đextran là polisaccarit sinh ra từ quá trình hoạt động sống của một số loài vi khuẩn. Đextran được cấu tạo từ các đơn vị α–D–glucopiranozơ nhờ các liên kết α–1,6–glicozit ở đoạn mạch không phân nhánh và các liên kết α–1,3– hoặc α–1,4 glicozit ở đoạn mạch phân nhánh.

g) Chitin

Chitin có trong lớp vỏ cứng của một số động vật không xương sống, trong thành tế bào của côn trùng và trong một số loài rong biển... Chitin được cấu tạo từ các đơn vị N–axetyl – glucozamin nhờ liên kết β–1,4–glicozit :



Chitin thu được bằng cách chế hóa cẩn thận nguyên liệu đầu (thường là vỏ tôm) với dung dịch axit, kiềm... Khi thủy phân Chitin

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 - TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

bằng dung dịch kiềm trong điều kiện nghiêm ngặt thu được chitosan (các nhóm $NHCOCH_3$ chuyển thành nhóm NH_2) dùng trong công nghệ sản xuất giấy và làm sạch nước.

IV – MỘT SỐ HETEROPOLISACCARIT

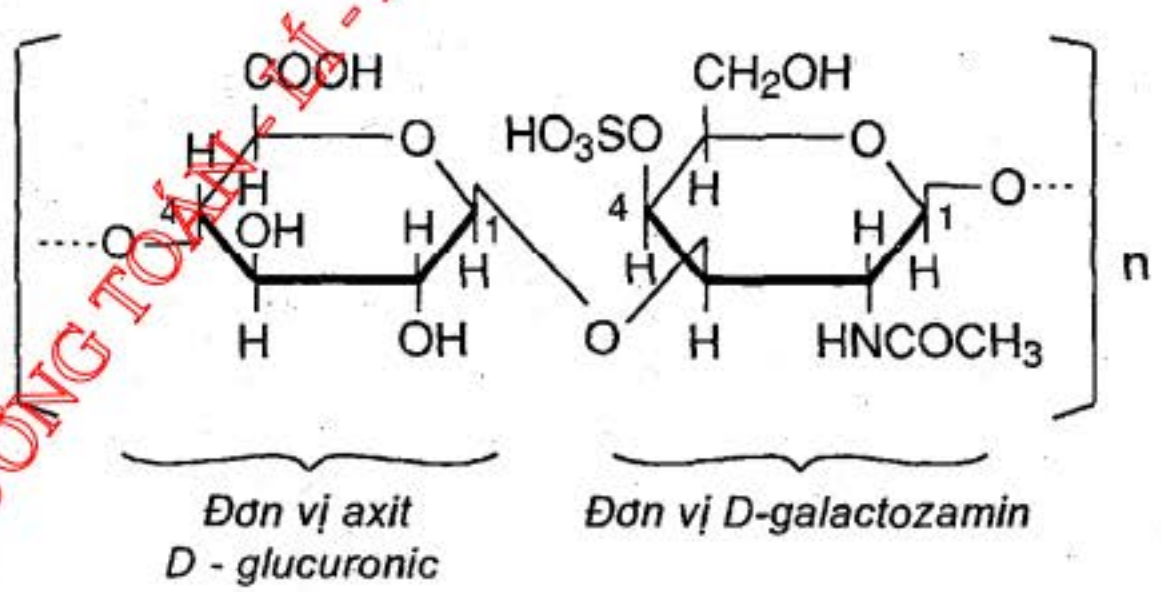
Heteropolisaccarit là polisaccarit được cấu thành từ những đơn vị của hai hoặc nhiều hơn các monosaccarit khác nhau.

Heteropolisaccarit có phổ biến trong giới thực vật, động vật và còn có trong một số loài vi khuẩn. Trong cơ thể người heteropolisaccarit thường ở dạng liên kết với protein hoặc lipit, chúng giữ những chức năng khác nhau trong hoạt động sống của cơ thể.

1. Một số heteropolisaccarit thường gặp trong động vật.

a) Chonđroitinsunfat

Chondroitinsunfat có trong các mô liên kết và mô sụn, chúng ở dạng liên kết với protein. Phân tử Chonđroitinsunfat được cấu tạo luân phiên bởi các đơn vị axit β–D–glucuronic và N–axetyl –β–D–galac tozamin nhờ các liên kết β–1,3–glicozit và β–1,4–glicozit. Nhóm OH ở nguyên tử C_4 của đơn vị galactozamin không ở dạng tự do mà được sunfat hóa tạo thành Chonđroitin–4–sunfat, nếu chỉ nhóm OH ở nguyên tử C_4 được sunfat hóa ta có Chonđroitin–6–sunfat :

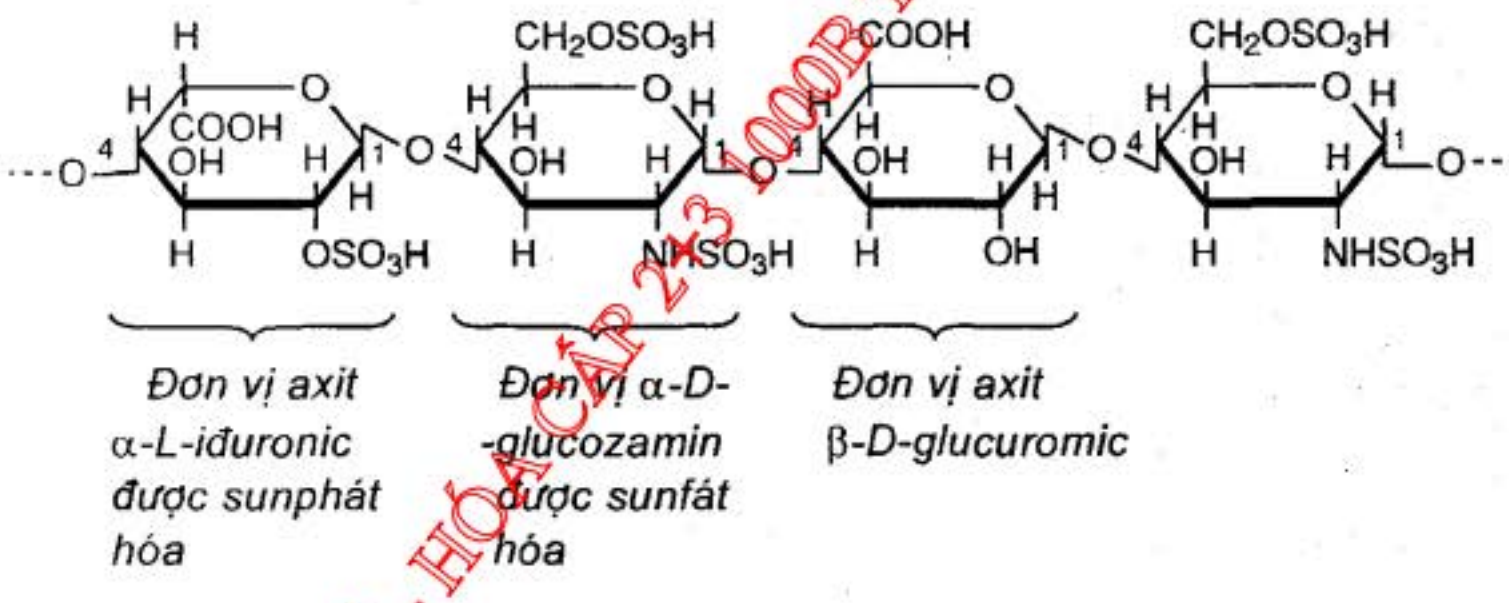


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Mạch phân tử Chondroitinsunfat gồm khoảng 150 mắt xích đisaccarit (phân tử khối khoảng 200.000 – 300.000 đvC) nối với phân tử protein nhờ các liên kết O–glicozit với các nhóm OH của các aminoaxit L–serin hoặc L–threonin có trong protein.

b) Heparin

Heparin có trong máu, gan, phổi, cơ... Nó có tác dụng chống đông máu. Heparin (phân tử khối dao động trong khoảng từ 10.000 – 20.000 đvC) được cấu thành luân phiên từ các đơn vị α–D–glucozamin và axit β–D–glucuronic (hoặc axit α–L–iđuronic) nhờ các liên kết α–1,4– và β–1,4–glicozit ; các nhóm NH_2, các nhóm OH ở nguyên tử C_6 của glucozamin và ở nguyên tử C_2 của axit iđuronic được sunfat hóa :

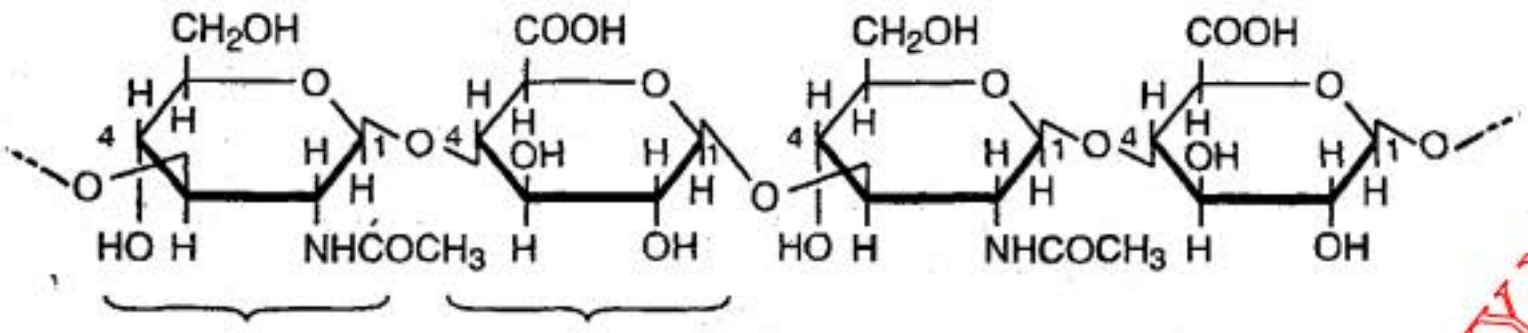


Phân tử heparin còn liên kết với protein tương tự axit chondroitinsunfat.

c) Axit hialuronic

Axit hialuronic có trong các mô liên kết, trong thành mạch máu, trong da... Nó có tác dụng bảo vệ không cho vi trùng xâm nhập vào cơ thể. Axit hialuronic được cấu thành từ các đơn vị N–axetyl glucozamin và axit D–glucuronic nối với nhau nhờ các liên kết β–1,4–glicozit và β–1,3–glicozit :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Đơn vị N-axetyl- - glucozamin *Đơn vị axit β-D-glucuronic*

Khi thủy phân hoàn toàn axit hialuronic tạo thành N–axetyl glucozamin và axit D–glucuronic, khi thủy phân trong điều kiện êm dịu thu được đisaccarit glucuronat–1,4– N–axetyl glucozamin.

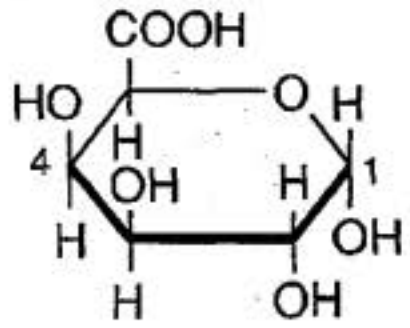
2. Một số heteropolisaccarit thường gặp trong giới thực vật

a) Pectin

Pectin có trong các loài thực vật và một số loài rong tảo, đặc biệt có nhiều trong phần cùi trắng của các quả cam, chanh, quýt, bưởi...

Phân tử pectin được cấu tạo chủ yếu từ các đơn vị axit α–D–galacturonic nhờ các liên kết α–1,4–glicozit.

Đa số các nhóm COOH được este hóa bởi metanol, một số nhóm OH tạo ra liên kết với các mạch bên (các mạch bên được cấu tạo bởi các đơn vị D–galactozơ, L–arabinozơ, D–xilozơ và L–ramnozơ). Phân tử khối của pectin dao động trong khoảng từ 20.000 – 200.000 đ.v.C. Pectin được dùng trong công nghiệp bánh kẹo và đồ hộp.

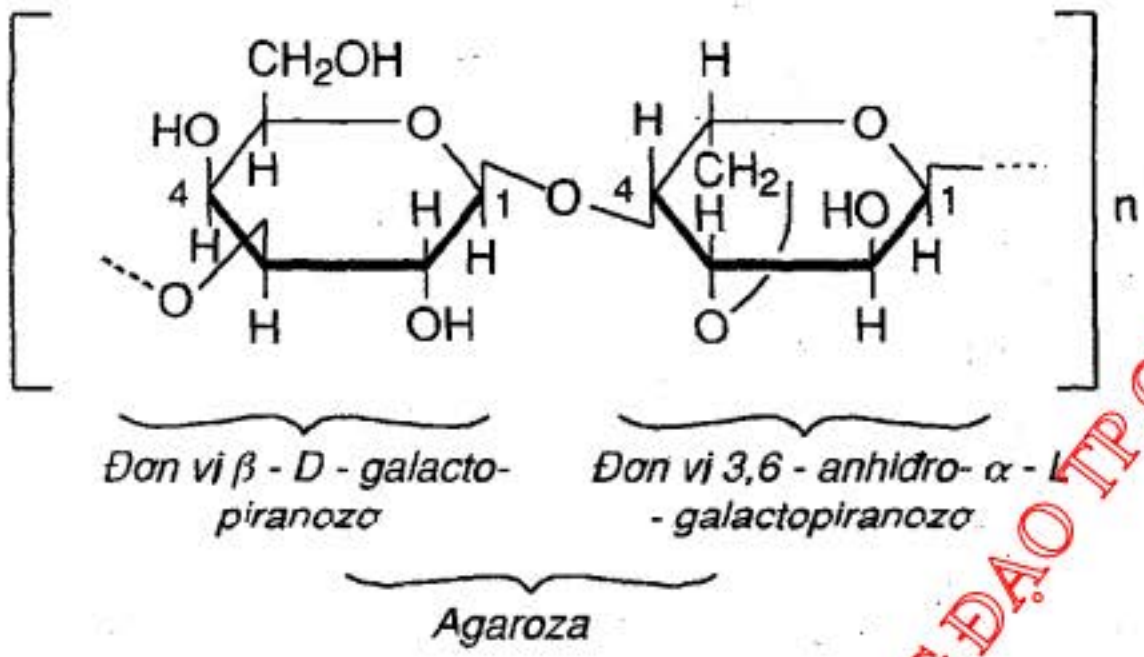


Axit α–D–galacturonic

b) Aga (hay aga–aga)

Aga có trong một số loài rong biển. Mạch chính của phân tử (gọi là *agaroza*, khoảng 70%) được cấu tạo luân phiên bởi đơn vị β–D–galactopiranozơ và 3,6–anhiđro –α–L– galactopiranozơ :

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 100083 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Aga ở trạng thái vô định hình, không tan trong nước lạnh, dễ tan trong nước sôi. Khi làm lạnh dung dịch nước (chứa 0,5 – 1,5% aga) đến 35 – 39°C thu được khối keo đông đặc, khi nâng nhiệt độ lên tới 80 – 85°C keo bị phân rã. Aga được dùng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm và nhiều lĩnh vực khác.

c) Hemixenlulozơ

Hemixenlulozơ có trong gỗ, rơm rạ, trấu, lõi ngô... gỗ chứa khoảng 17 – 43% hemixenlulozơ, 40 – 50% xenlulozơ... Phân tử hemixenlulozơ có cấu trúc rất phức tạp, gồm các đơn vị pentozơ, (xilozơ, arabinozơ) hoặc các đơn vị hexozơ (mannozơ, galactozơ, fructozơ) liên kết với nhau.

Hemixenlulozơ tan được trong dung dịch kiềm, dễ bị thủy phân bởi dung dịch axit loãng.

BÀI TẬP

16.1 – Viết công thức cấu tạo thu gọn và gọi tên các glixerit :

a) Chứa đồng thời gốc axit butiric, axit lauric và axit miristric.

b) Chứa đồng thời hai gốc axit oleic và một gốc axit linoleic.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

16.2 – a) Tính chỉ số axit của một loại chất béo, biết rằng muốn trung hòa 5,6 gam chất béo đó cần 6ml dung dịch KOH 0,1M.

Tính khối lượng KOH cần để trung hòa 8 gam một loại chất béo có chỉ số axit bằng 7.

b) Tính chỉ số xà phòng hóa của một loại chất béo, biết rằng khi xà phòng hóa hoàn toàn 1,26 gam chất béo đó cần 45 ml dung dịch KOH 0,1M.

Khi xà phòng hóa hoàn toàn 2,52 gam chất béo nêu trên đã thu được 0,265 gam glixerin. Tính chỉ số axit của chất béo đó.

16.3 – Viết phương trình phản ứng xảy ra khi:

a) Đun nóng lơxitin (có trong lòng đỏ trứng)

$$CH_2(OCOC_{17}H_{35}) - CH(OCOC_{17}H_{33} - CH_2O - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}} - OCH_2 - CH_2N^+(CH_3)_3$$

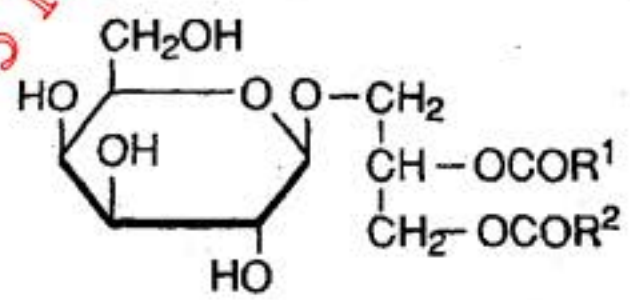
với dung dịch NaOH.

b) Đun nóng monogalactopiranozyl glixerit

với:

– Dung dịch HCl

– Dung dịch NaOH



16.4 – a) Viết công thức chiếu Fisơ cho các đồng phân dãy L của các anđohexozơ và xetohexozơ.

b) Viết công thức dạng vòng 5 và 6 cạnh của các anđohexozơ và các xetohexozơ.

16.5 – Khi khử hai anđohexozơ bằng H_2 nhờ Ni nung nóng xúc tác thu được cùng một poliancol là chất đối quang của gluxitol (sobitol). Viết công thức chiếu Fisơ và gọi tên hai anđohexozơ nêu trên.

16.6 – Viết các phương trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau :

$$\text{Etyl 2, 3, 4, 6– tetra –O–metyl–α–D–glucozit} \xrightarrow{H_2O,\ H^+,\ t^o} A \rightarrow$$

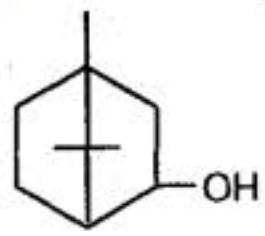
$$\xrightarrow{AgNO_3,\ NH_3,\ t^o} B$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

16.7 – Cho D–glucozơ, D–mannozơ, D–galactozơ, D–anlozơ, D–fructozơ và D–sobozơ phản ứng riêng rẽ với lượng dư phenylhiđrazin có mặt axit axetic. Cho biết những monosaccarit nào cho cùng một osazon. Giải thích.

16.8 – Ancol boneol $C_{10}H_{17}OH$ là chất độc. Khi xâm nhập vào bộ máy tiêu hóa của gia súc chất độc thoát ra khỏi cơ thể ở dạng chất có công thức $C_6H_9O_6 - OC_{10}H_{17}$ (A). Chất A không khử được dung dịch Benedict (dung dịch hợp chất phức của Cu^{2+} với anion xitrat). Chất A phản ứng với dung dịch $NaHCO_3$ giải phóng ra CO_2. Thủy phân A bằng dung dịch axit vô cơ loãng tạo thành boneol và axit D–glucuronic $HOOC-(CHOH)_4 - CH = O$, axit này bị oxi hóa bởi nước brom tạo ra axit D–glucaric.

Viết công thức cấu tạo có thể có của A, biết rằng ancol boneol có công thức cấu tạo:



16.9 – α–D–glucozơ có góc quay cực $[\alpha]_D^{25} = 112^o$, β–D–glucozơ có $[\alpha]_D^{25} = 19^o$. Hòa tan đồng phân α (hoặc β) vào nước, sau một thời gian dung dịch thu được có $[\alpha]_D^{25} = 52^o$. Tính thành phần % đồng phân α và β trong hỗn hợp khi dung dịch có góc quay cực bằng 52°.

16.10 – Viết phương trình các phản ứng điều chế 3–O–metyl–D–mannopiranozơ từ α– D–mannopiranozơ, đimetyl sunfat, axeton và các chất vô cơ cần thiết.

16.11 – Trehalozơ (A) là một đisaccarit không có tính khử khi thủy phân nhờ xúc tác axit hoặc enzim α–glucoziđaza đều thu được D–glucozơ. Khi cho A phản ứng với lượng dư đimetyl sunfat trong môi trường kiềm thu được chất B là octa–O–metyl của A. Thủy phân B trong dung dịch HCl loãng thu được 2, 3, 4, 6–tetra–O–metylglucozơ.

Viết công thức cấu trúc dạng vòng của trehalozơ.

16.12 – A là một loại polisaccarit. Khi metyl hóa hoàn toàn A bằng đimetyl sunfat trong môi trường kiềm thu được metyl ete của A. Thủy phân metyl ete của A trong môi trường axit thu được 2, 3, 4, 6

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

–tetra–O–metyl– D–glucozơ (B), 2,3,6 –tri–O–metyl–D–glucozơ (C) và 2,3–đi–O– metyl–D–glucozơ (D).

Nếu metyl hóa 4,86 gam A rồi thủy phân sẽ thu được 1,76 gam chất B, 4,12 gam chất C và 0,38 gam chất D.

1. Viết công thức cấu trúc của A, B, C, D và viết các phương trình phản ứng xảy ra, biết rằng các mắt xích D–glucozơ trong phân tử A nối với nhau nhờ liên kết α – 1,4 – glucozit và α–1,6–glicozit.

2. Tính thành phần phần trăm các loại mắt xích D–glucozơ (đầu mạch, giữa mạch...) trong phân tử A.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Chương 17

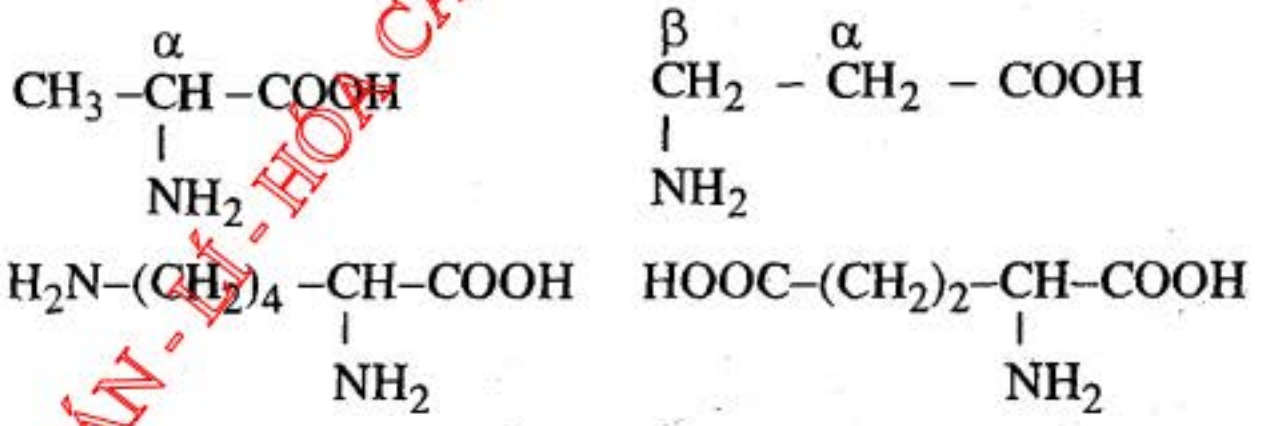
AMINOAXIT – PROTEIN – AXIT NUCLEIC

§17.1 – AMINOAXIT

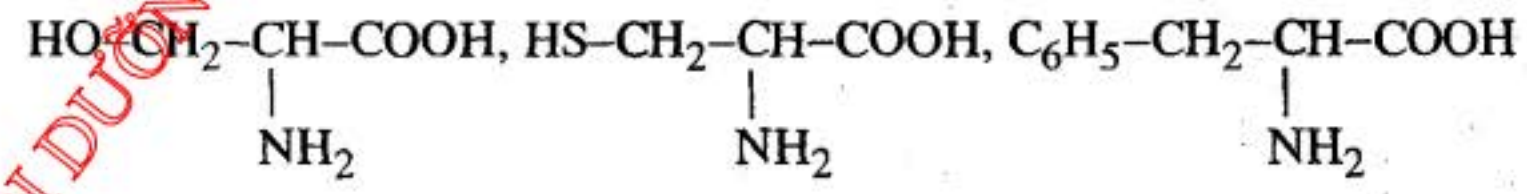
Aminoaxit là loại hợp chất hữu cơ tạp chức chứa đồng thời nhóm *cacboxyl* và nhóm *amino* trong phân tử. Ví dụ $H_2N–CH_2–COOH$, $H_2N–C_6H_4–COOH$.

I – CẤU TRÚC VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc : Phân tử aminoaxit chứa một hoặc vài nhóm amino và một hoặc vài nhóm cacboxyl. Nhóm amino có thể ở vị trí α, β, γ... đối với nhóm cacboxyl. Ví dụ :

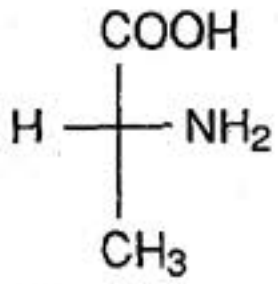


Một số aminoaxit còn chứa thêm nhóm OH, SH và vòng thơm hoặc dị vòng thơm trong phân tử. Ví dụ :

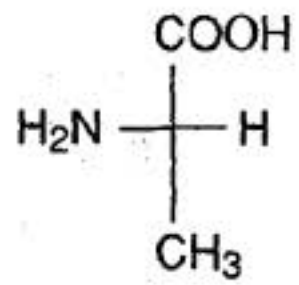


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
K3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Nhiều aminoaxit chứa nguyên tử C* trong phân tử nên có đồng phân quang học. Ví dụ :



D - Alanin



L - Alanin

Đa số các aminoaxit thiên nhiên là α–aminoaxit và ở dạng đồng phân quang học dãy L.

Ở trạng thái rắn các phân tử aminoaxit đều tồn tại ở dạng ion chứa đồng thời điện tích dương và âm nên gọi là *ion lưỡng cực*, do có tương tác axit – bazơ giữa nhóm COOH và NH_2. Ví dụ : $H_3\overset{+}{N}-CH_2-C\overset{-}{O}O$.

Trong nước có cân bằng giữa dạng ion lưỡng cực và phân tử không tích điện :

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-C\overset{-}{O}O \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COOH$$

2. Danh pháp.

Ngoài tên riêng (xem bảng 17.1) các aminoaxit còn được gọi tên xuất phát từ tên của axit cacboxylic tương ứng (danh pháp nửa hệ thống, danh pháp hệ thống) có thêm tiếp đầu ngữ *amino* và chữ Hi Lạp (đối với danh pháp nửa hệ thống) hoặc chữ số Ảrập (đối với danh pháp hệ thống) để chỉ vị trí của nhóm *amino* trong mạch. Ví dụ :

H_2N-CH_2-COOH	*Axit aminoaxetic, axit aminoetanoic*
$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	*Axit α–aminopropionic, axit 2–aminopropanoic*
$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$	*Axit α–aminoisovaleric, axit 2–amino–3–metylbutanoic*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

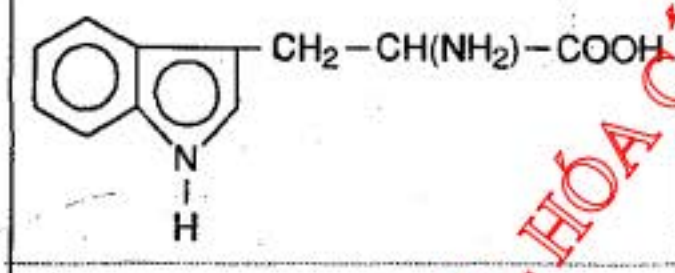
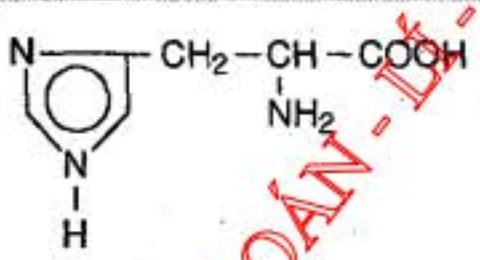
Tên riêng của các aminoaxit được sử dụng nhiều hơn và thường được viết tắt (xem bảng 17.1).

Bảng 17.1.

CÁC AMINOAXIT THƯỜNG GẶP TRONG PROTEIN

Công thức	Tên	Viết tắt	Nhiệt độ phân hủy °C	Độ tan (g/100g H_2O)	pH_I
Axit monoaminomonocacboxylic					
$H_2N–CH_2–COOH$	Glyxin	Gly	233	22,5	5,97
$CH_3–CH(NH_2)–COOH$	L(+)–Alanin	Ala	297	15,8	6,00
$(CH_3)_2CH–CH(NH_2)–COOH$	L(+)–Valin	Val	315	6,8	5,96
$(CH_3)_2CH–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Leuxin	Leu	293	2,4	5,98
$CH_3CH_2–CH(CH_3)–CH(NH_2)–COOH$	L(+)–Isoleuxin	Ile	284	2,1	6,00
Axit diaminomonocacboxylic					
$H_2N–(CH_2)_4–CH(NH_2)–COOH$	L(+)–Lysin	Lys	225	Tốt	9,74
$H_2N–C(=NH)–NH–(CH_2)_3–CH(NH_2)–COOH$	L(+)–Arginin	Arg	244	Tốt	10,76
Axit monoaminodicacboxylic					
$HOOC–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	Axit L(–)–aspactic	Asp	270	0,4	2,77
$HOOC–(CH_2)_2–CH(NH_2)–COOH$	Axit L(+)–glutamic	Glu	247	0,7	3,22
Amit của axit monoamino dicacboxylic					
$H_2N–C(=O)–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	Asparagin	Asn	234	2,4	5,40
$H_2N–C(=O)–(CH_2)_2–CH(NH_2)–COOH$	Glutamin	Gln	185	3,6	5,70

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP QUY NHƠN

Công thức	Tên	Viết tắt	Nhiệt độ phân hủy °C	Độ tan (g/100g H_2O)	pH_I
Aminoaxit chứa nhóm OH, SH, SCH_3, S–S					
$HO–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Serin	Ser	228	4,3	5,68
$CH_3–CH(OH)–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Threonin	Thr	225	20,5	5,60
$HS–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Cystein	Cys		Tốt	5,10
$[HOOC–CH(NH_2)–CH_2–S–]_2$	L(–)–Cystin	Cys-S-S-Cys		0,009	5,00
$CH_3S–(CH_2)_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Methionin	Met	280	3,3	5,74
Aminoaxit chứa vòng thơm					
$C_6H_5–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Phenylalanin	Phe	283	2,7	5,48
$p–HO–C_6H_4–CH_2–CH(NH_2)–COOH$	L(–)–Tyrosin	Tyr	342	0,04	5,66
Aminoaxit chứa dị vòng					
	L(–)–Tryptophan	Trp	289	1,1	5,89
	L(–)–Histiđin	His	287	4,0	7,59
	L(–)–Prolin	Pro	220	162,0	6,30

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Gốc của aminoaxit $R-CH(NH_2)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}$ được gọi tên bằng cách đổi đuôi *in* thành *yl*. Ví dụ :

H_2N-CH_2-COOH ; $H_2N-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$

Glyxin *Glyxyl*

$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$; $CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$

Threonin *Threonyl*

Đối với axit monoaminođicacboxylic có ba gốc tương ứng, tên của gốc hóa trị 1 có tiếp vĩ ngữ *yl* (đổi *ic* thành *yl*), tên của gốc hóa trị 2 có tiếp vĩ ngữ *oyl* (đổi *ic* thành *oyl*). Ví dụ :

$HOOC-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$ — *Axit aspactic*

- $HOOC-CH_2-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH}(NH_2)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ — *α–aspactyl*
- $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — *β–aspactyl*
- $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH(NH_2)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ — *aspactoyl*

Tên gốc của aminoaxit chứa chức amit có tiếp vĩ ngữ *inyl* (đổi *in* thành *inyl*). Ví dụ :

$H_2N-CO-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$, $H_2N-CO-(CH_2)_2-CH(NH_2)-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$

Glutamin *Glutaminyl*

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Các aminoaxit đều ở trạng thái rắn, không màu, nóng chảy ở nhiệt độ khá cao kèm theo sự phân hủy (xem bảng 17.1), độ bay hơi thấp, tan trong nước, tan kém trong ancol, không tan trong ete. Có những tính chất vật lí nêu trên là do phân tử aminoaxit có cấu trúc ion.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 10000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

III – TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính chất axit – bazơ. Điểm đẳng điện

Ở dạng ion lưỡng cực nhóm $-\overset{+}{N}H_3$ thể hiện tính axit, nhóm $-COO^-$ thể hiện tính bazơ. Hằng số K_a của aminoaxit thể hiện lực axit của ion amoni :

$$H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2N-CH(R)-C\overset{-}{O}O$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\ [H_2N-CH(R)-C\overset{-}{O}O]}{[H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O]}$$

Hằng số K_b thể hiện lực bazơ của anion cacboxylat :

$$H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COOH][OH^-]}{[H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O]}$$

Do có đồng thời tính axit và tính bazơ nên ta nói aminoaxit có *tính chất lưỡng tính*, chúng là những *hợp chất lưỡng tính*, phản ứng được cả với axit và bazơ :

$$H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O + H_3O^+ \longrightarrow H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COOH + H_2O$$

$$H_3\overset{+}{N}-CH(R)-C\overset{-}{O}O + OH^- \longrightarrow H_2N-CH(R)-COO^- + H_2O$$

Qua phản ứng với axit và bazơ ta thấy cấu trúc của ion lưỡng cực bị thay đổi theo pH của dung dịch. Ví dụ đối với axit monoaminomonocacboxylic, trong môi trường bazơ (pH > 7) ion lưỡng cực (I) chuyển thành anion (II) và sẽ chuyển dịch về phía anot (khi đặt trong điện trường), trong môi trường axit (pH < 7) ion lưỡng cực chuyển thành cation (III) và sẽ chuyển dịch về phía catôt :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100GB TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$H_2N{-}\underset{(II)}{CH(R){-}COO^-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}{-}\underset{(I)}{CH(R){-}COO^-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{+}{N}{-}\underset{(III)}{CH(R){-}COOH}$$

Giá trị pH mà tại đó phân tử aminoaxit tồn tại ở dạng ion lưỡng cực (I) cân bằng về điện tích và không di chuyển về một điện cực nào cả được gọi là *điểm đẳng điện* và kí hiệu là pH_I. Giá trị về điểm đẳng điện của các aminoaxit thiên nhiên được giới thiệu ở bảng 17.1.

Điểm đẳng điện của các axit monoaminomonocacboxylic tính được theo biểu thức :

$$pH_I = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

Giá trị pK_{a_1} ứng với nhóm –COOH, pK_{a_2} ứng với nhóm $-\overset{+}{N}H_3$. Ví dụ đối với glyxin, $pK_{a_1} = 2,34$ và $pK_{a_2} = 9,6$, tính được $pH_I = (2,34 + 9,6) : 2 = 5,97$.

Các aminoaxit có giá trị pH_I khác nhau nên ở một giá trị pH xác định các aminoaxit sẽ dịch chuyển về catot hoặc anot với những vận tốc khác nhau. Dựa vào đặc tính này người ta đã xây dựng phương pháp *điện di* để phân tách aminoaxit từ hỗn hợp của chúng.

2. Tính chất của nhóm cacboxyl

a) Phản ứng este hóa

Tương tự axit cacboxylic, aminoaxit phản ứng với ancol có axit vô cơ xúc tác cho este (ở dạng muối). Ví dụ :

$$H_3\overset{+}{N}{-}CH(R){-}\overset{-}{C}OO + C_2H_5OH \underset{}{\overset{\text{bão hòa khí HCl}}{\rightleftharpoons}} [H_3\overset{+}{N}{-}CH(R){-}COOC_2H_5]Cl^- + H_2O$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Rửa sản phẩm bằng dung dịch NH_3 sẽ thu được este :

$$H_2N–CH(R)–COOC_2H_5.$$

b) Phản ứng đecacboxyl hóa

Phản ứng tách CO_2 từ nhóm cacboxyl xảy ra trong cơ thể nhờ enzim đecacboxylaza :

$$H_2N–CH(R)–COOH \xrightarrow{\text{đecacboxylaza}} R–CH_2–NH_2 + CO_2$$

3. Tính chất của nhóm amino

a) Phản ứng với axit nitrơ HNO_2

Tương tự các amin bậc một, aminoaxit phản ứng với axit nitrơ giải phóng ra N_2 và tạo thành hiđroxiaxit :

$$H_3\overset{+}{N}–CH(R)–\overset{-}{COO} + HONO \rightarrow HO–CH(R)–COOH + N_2 + H_2O$$

Dựa vào thể tích N_2 thoát ra có thể tính được lượng aminoaxit trong dung dịch.

b) Phản ứng đeamino hóa (tách nhóm amino)

Phản ứng xảy ra trong cơ thể nhờ enzim, aminoaxit chuyển thành xetoaxit và NH_3. Ví dụ :

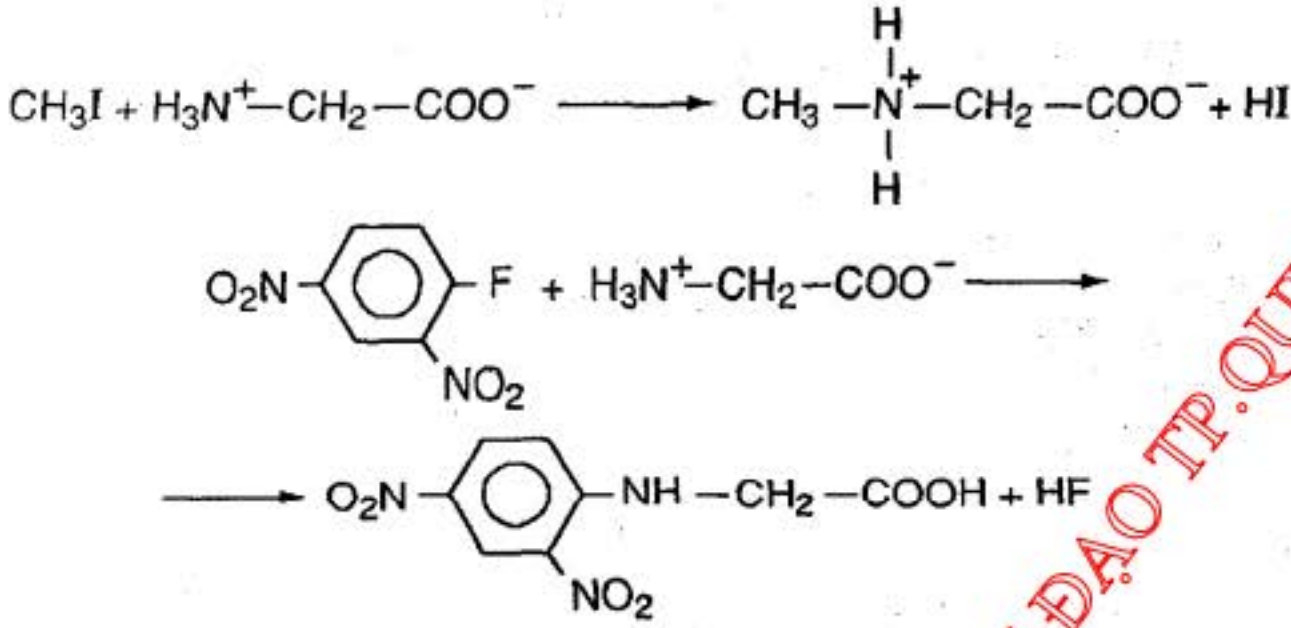
$$CH_3–CH(NH_2)–COOH \xrightarrow{[O],\ \text{enzim}} CH_3–\overset{\overset{O}{\|}}{C}–COOH + NH_3$$

Alanin — *Axit piruvic*

c) Phản ứng ankyl hóa hoặc aryl hóa

Nhóm amino của aminoaxit được ankyl hóa hoặc aryl hóa bằng dẫn xuất halogen tạo ra dẫn xuất N–ankyl hoặc N–aryl tương ứng. Ví dụ :

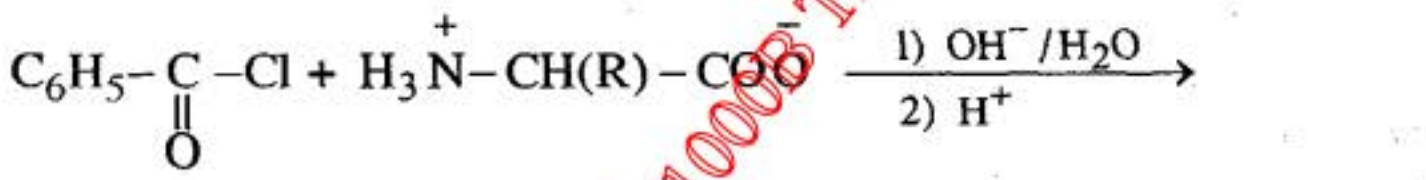
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



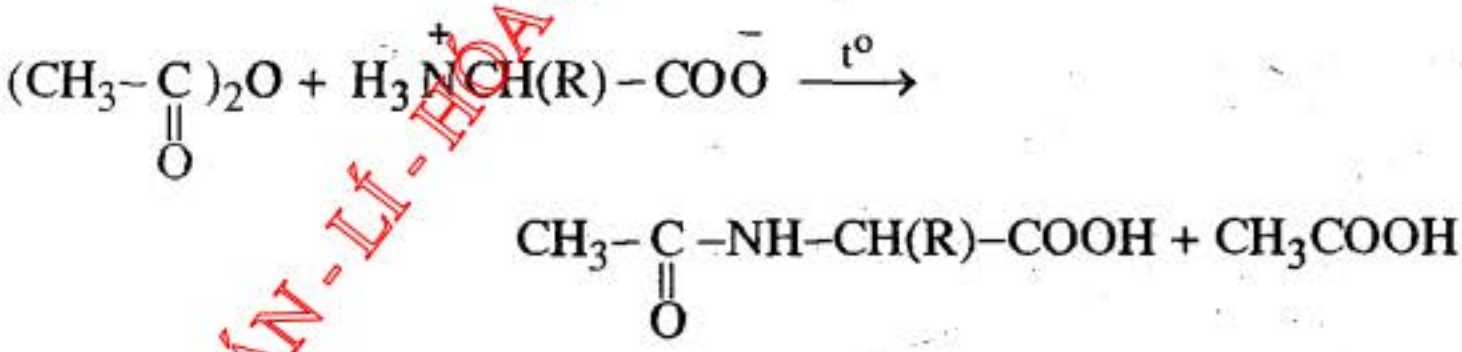
N–(2,4–đinitrophenyl) glyxin

d) Phản ứng axyl hóa

Nhóm amino của phân tử aminoaxit được axyl hóa dễ dàng bởi halogenua axit trong môi trường kiềm. Ví dụ :



Cũng có thể axyl hóa bằng anhiđrit axetic :



e) Phản ứng ngưng tụ với anđehit fomic (phản ứng sorenxen)

Aminoaxit phản ứng dễ dàng với anđehit fomic tạo thành dẫn xuất chứa nhóm metylenamino :

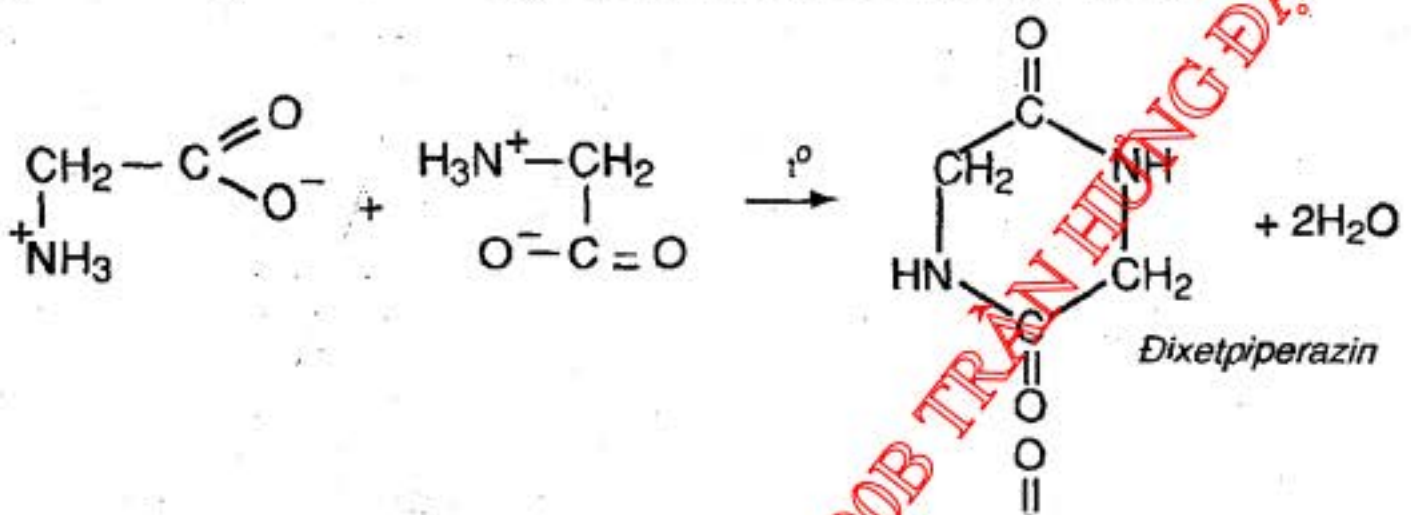
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

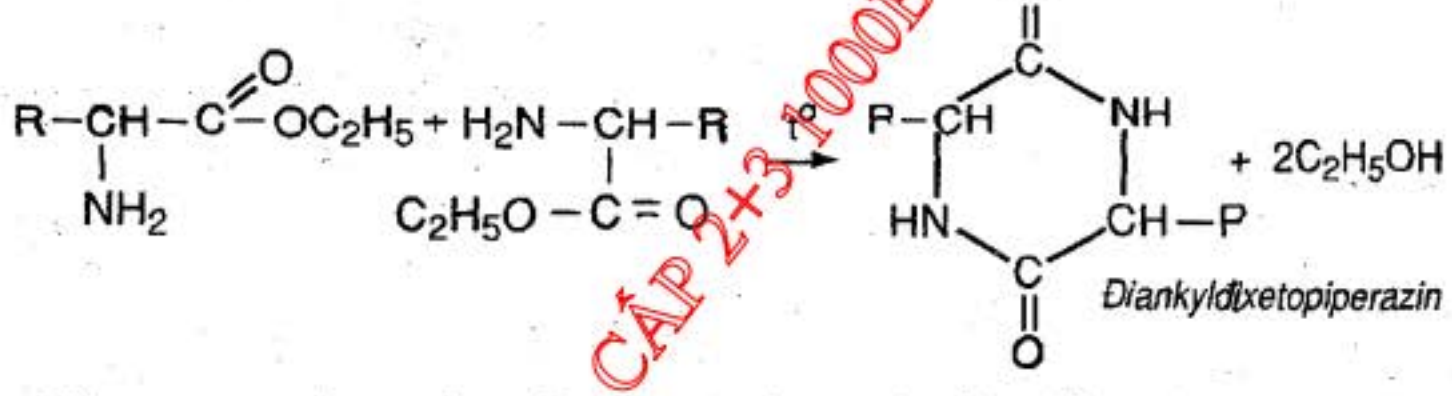
Do nhóm amino đã bị khóa nên có thể chuẩn độ nhóm cacboxyl bằng kiềm. Đây là phản ứng quan trọng dùng để định lượng aminoaxit và đánh giá mức độ thủy phân protein.

4. Tính chất của cả phân tử

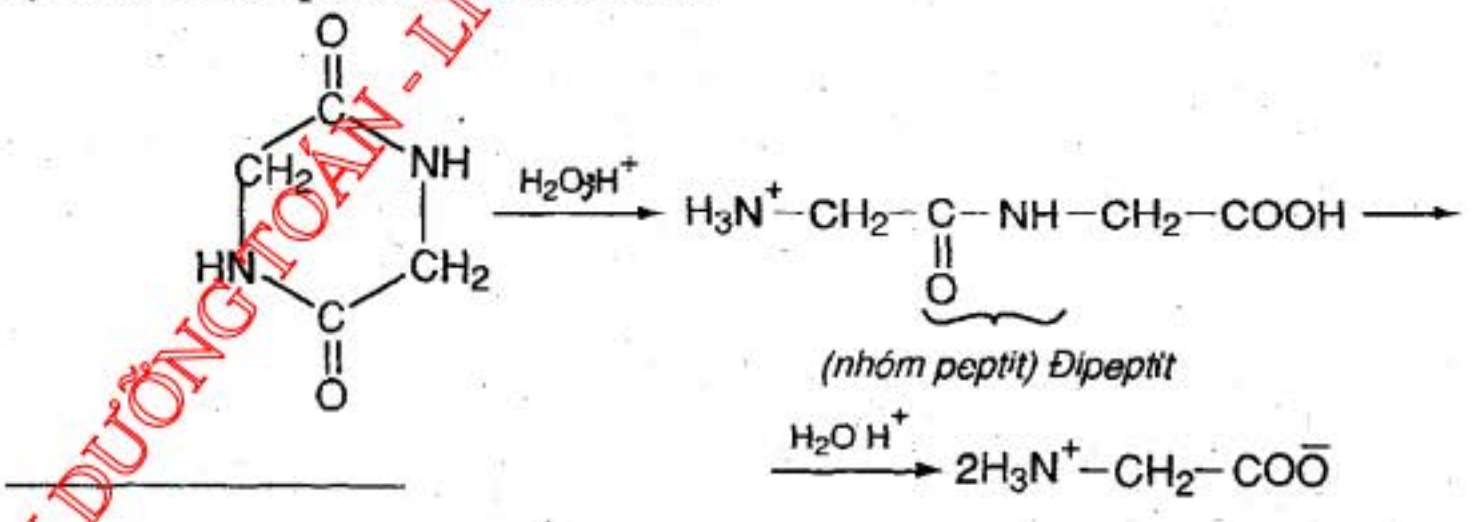
a) Tác dụng của nhiệt

Các α–aminoaxit (hoặc este của chúng) khi đun nóng tạo thành điamit vòng 6 cạnh gọi là *đixetopiperazin*, do hai phân tử aminoaxit bị tách hai phân tử nước (hoặc hai phân tử ancol). Ví dụ :





Tương tự các amit, các đixetopiperazin bị thủy phân trong môi trường axit hoặc bazơ, trước hết mở vòng tạo thành *đipeptit*(*) sau đó tạo thành hai phân tử aminoaxit :



(*) Chứa hai gốc aminoaxit rong phân tử.

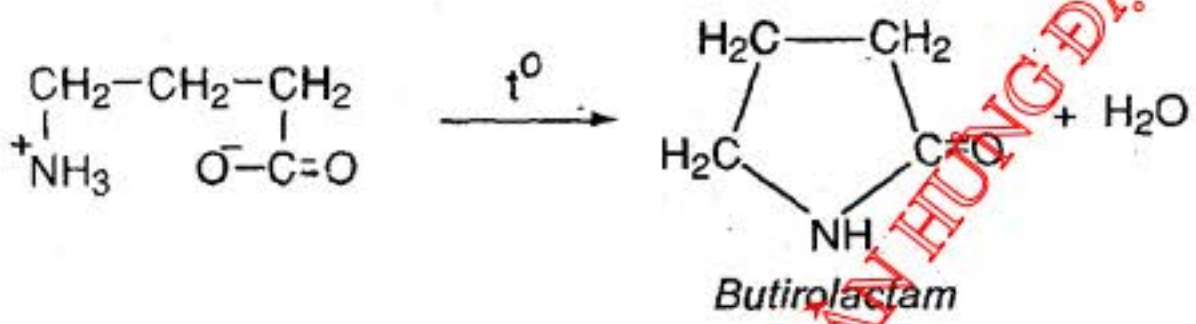
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Khi đun nóng, đipeptit lại khép vòng tạo thành đixetopiperazin.

Các β–aminoaxit bị tách NH_3 bởi nhiệt tạo thành axit α, β– không no :

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-C\overset{-}{O}O \xrightarrow{t^o} CH_2=CH-COOH + NH_3$$

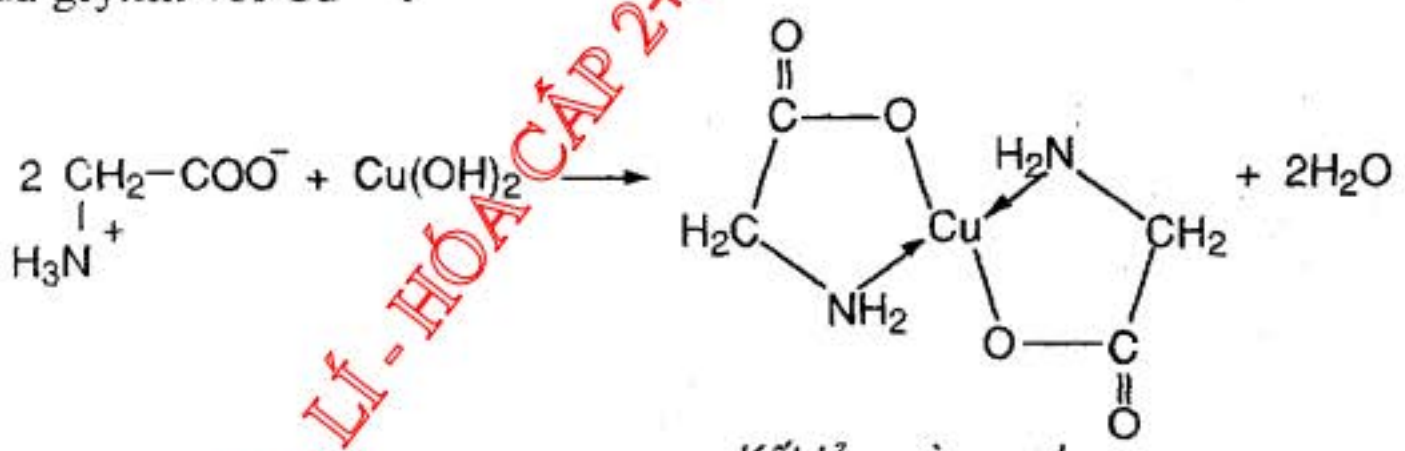
Các γ, δ– và ε– aminoaxit dưới tác dụng của nhiệt bị tách nước tạo thành amit vòng, thường gọi là *lactam* :



Butirolactam

b) Phản ứng tạo hợp chất phức

Các α–aminoaxit phản ứng được với một số ion kim loại nặng cho hợp chất phức khó tan, thường có màu đặc trưng. Ví dụ hợp chất phức của glyxin với Cu^{2+} :



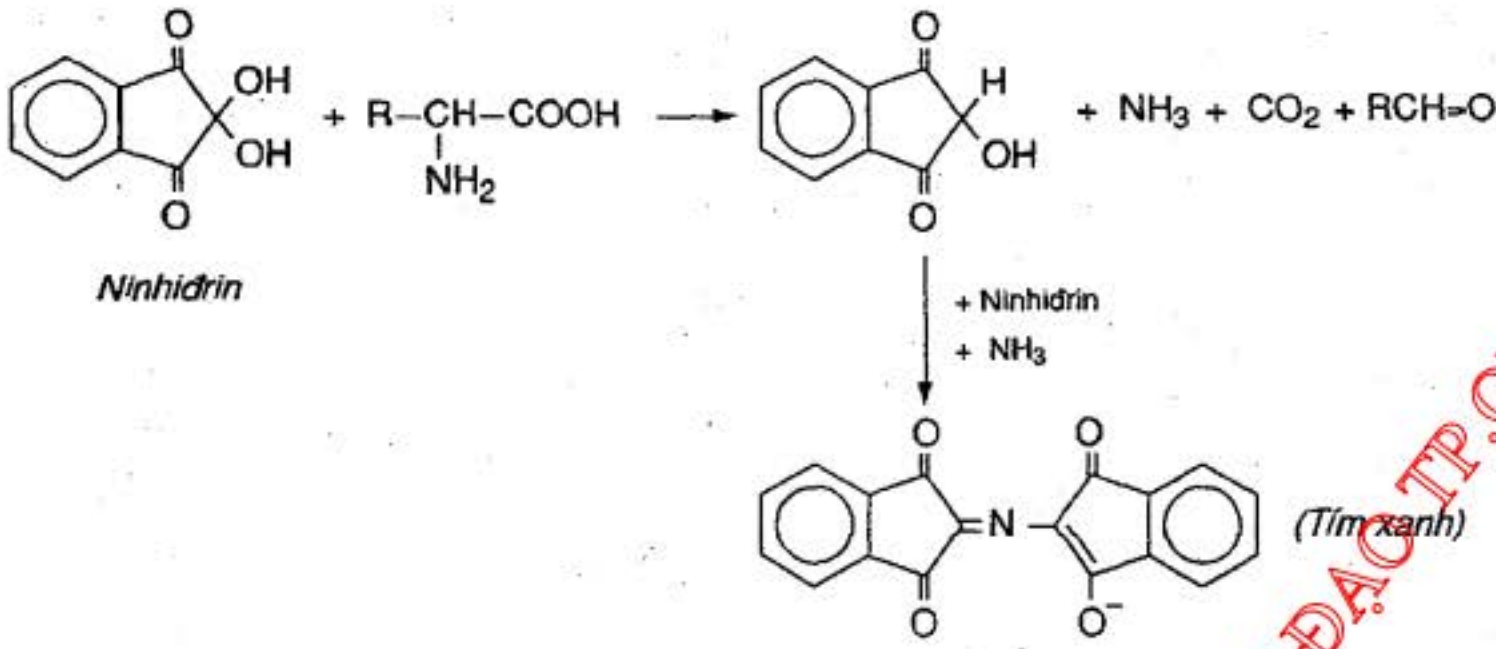
Kết tủa màu xanh

5. Phản ứng màu của aminoaxit

a) Phản ứng với ninhiđrin

Các α–aminoaxit phản ứng với ninhiđrin (còn gọi là trixeto hiđrinđen hiđrat) cho sản phẩm màu *tím xanh* tan trong nước (riêng prolin cho sản phẩm màu vàng) :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1900B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Phản ứng rất nhạy, có thể phát hiện đến microgam α–aminoaxit, vì vậy phản ứng này được dùng để phân tích định tính và định lượng các α–aminoaxit. Để định lượng α–aminoaxit có thể dùng *phương pháp so màu* đo cường độ màu dung dịch phản ứng, hoặc dùng phương pháp đo thể tích CO_2.

b) Phản ứng xangtoproteic

Các aminoaxit có gốc hiđrocacbon thơm (Phe, Tyr, Trp...) phản ứng với HNO_3 đặc nóng cho sản phẩm *màu vàng*.

c) Phản ứng với thuốc thử Milon

Các aminoaxit có gốc phenol (Tyr...) phản ứng với thuốc thử Milon (hỗn hợp $Hg(NO_3)_2$ và HNO_3 đặc) khi đun nóng cho sản phẩm *màu đỏ*.

d) Phản ứng Pauli

Phản ứng Pauli đặc trưng cho tryptophan. Tryptophan phản ứng với axit điazobenzensunfonic trong dung dịch kiềm cho sản phẩm có *màu đỏ anh đào*.

e) Phản ứng Ađamkevic và Hopkin

Phản ứng đặc trưng cho aminoaxit chứa vòng inđol như tryptophan. Tryptophan phản ứng với axit glioxilic (O=CH–COOH) có mặt H_2SO_4 đặc cho sản phẩm có màu *xanh tím*.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

g) Phản ứng Sacaguchi

Phản ứng đặc trưng cho arginin. Arginin phản ứng với hỗn hợp natri α–naphtolat và natri hipobromat cho sản phẩm *màu đỏ*.

IV – ĐIỀU CHẾ AMINOAXIT

1. Thủy phân protein

Thủy phân protein nhờ xúc tác axit, hoặc kiềm hay enzim thu được hỗn hợp các L–aminoaxit :

$$H_2N{-}\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}NH{-}\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}NH{-}\underset{\displaystyle R^3}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}\ \ldots \xrightarrow{H_2O/H^+}$$

$$H_2N{-}\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + H_2N{-}\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + H_2N{-}\underset{\displaystyle R^3}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + \ldots$$

Nhờ các phương pháp thích hợp (sắc kí, điện di...) có thể tách riêng rẽ từng aminoaxit.

2. Amin hóa axit α–halogencacboxylic (phương pháp Peckin)

Cho axit α–halogencacboxylic tác dụng với dung dịch amoniac đặc ở nhiệt độ phòng thu được α–aminoaxit :

$$R{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + 2NH_3 \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle {}^+NH_3}{\underset{|}{CH}}{-}COO^- + NH_4X$$

Ví dụ :

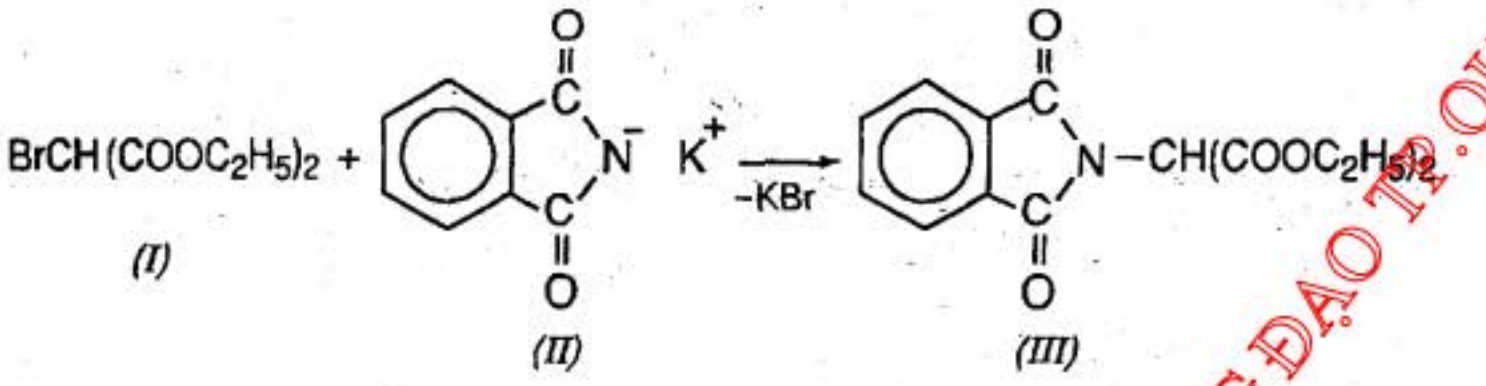
$$CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + 2NH_3 \xrightarrow[4\ \text{ngày}]{25^oC} CH_3{-}\underset{\displaystyle {}^+NH_3}{\underset{|}{CH}}{-}COO^- + NH_4Br$$

D, L–Alanin

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

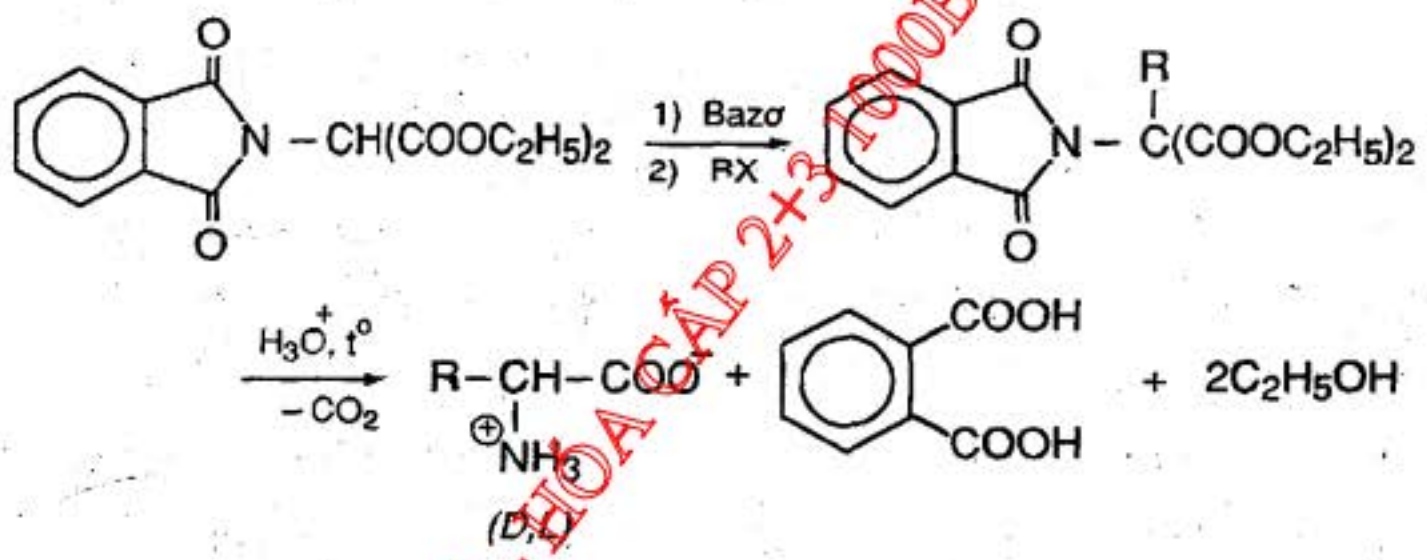
3. Ankyl hóa este của axit aminomalonic N–thế

Este của axit aminomalonic N–thế (III) được điều chế từ đietyl monobrommalonat (I) và kali phtalimiđat (II) :

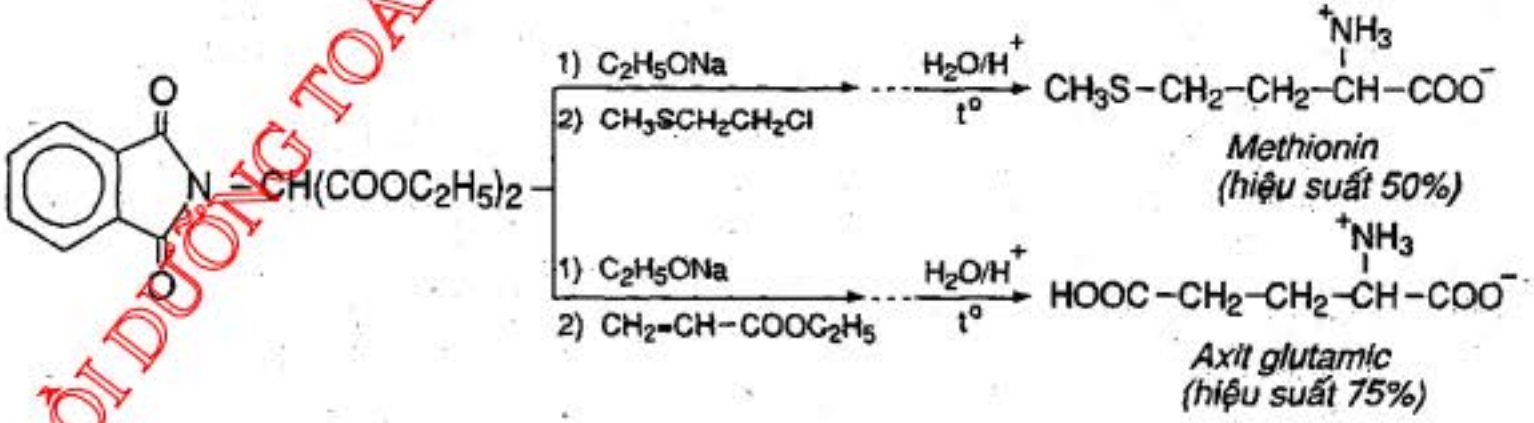


Đietyl N–phtalimit malonat

Đietyl N–phtalimit malonat (III) được ankyl hóa bởi ankyl halogenua hoặc hợp chất cacbonyl α, β– không no, sau đó đun nóng sản phẩm ankyl hóa trong môi trường axit xảy ra quá trình thủy phân este và đecacboxyl hóa thu được α–aminoaxit :



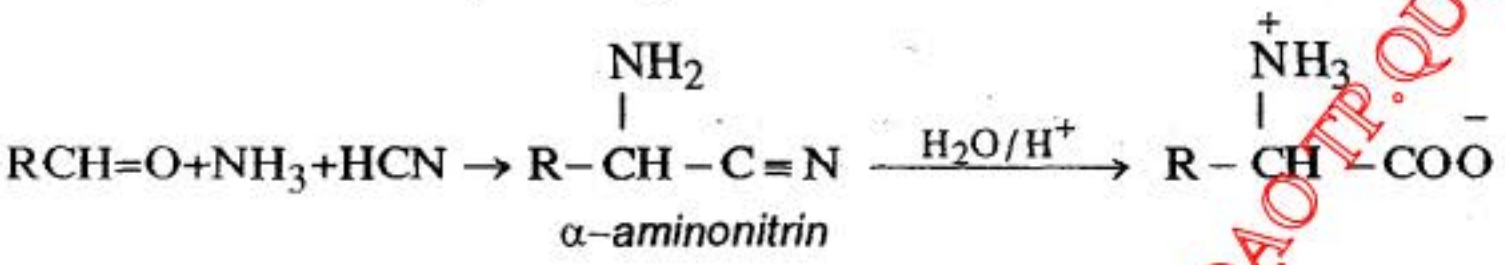
Phương pháp này được dùng để điều chế nhiều α–aminoaxit, ví dụ methionin, axit glutamic... :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1900BTRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

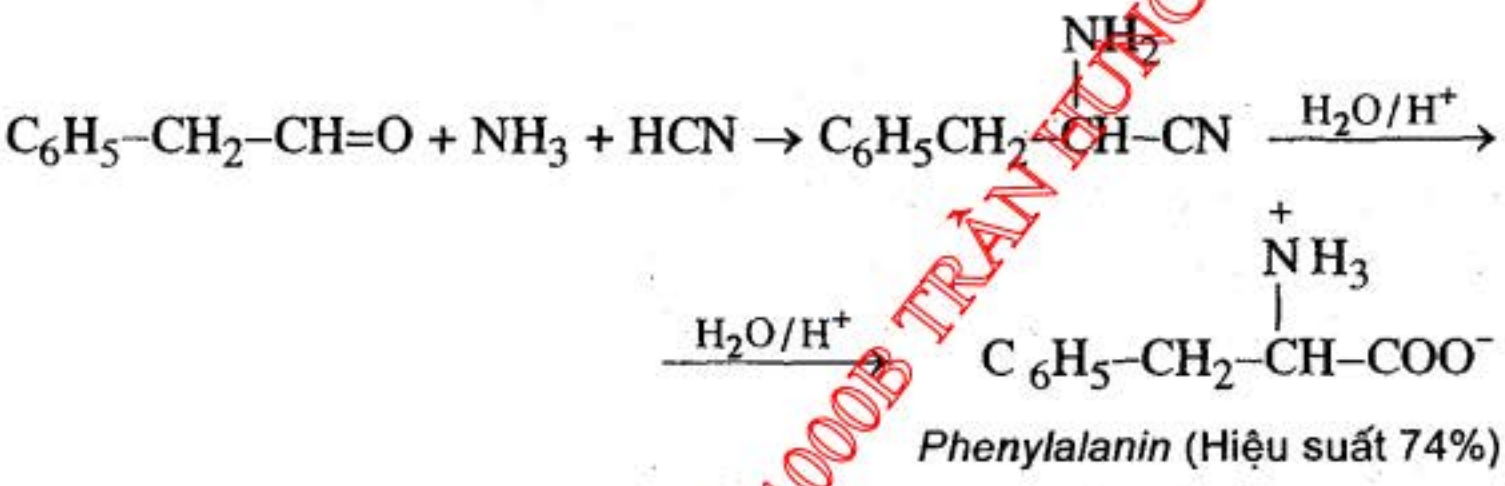
4. Tổng hợp Streckơ (Strecker)

Các α–aminoaxit cũng được tổng hợp bằng cách thủy phân các α–aminonitrin, chất này được điều chế từ anđehit, amoniac và axit xianhiđric theo sơ đồ phản ứng :



α–*aminonitrin*

Ví dụ điều chế phenylalanin :

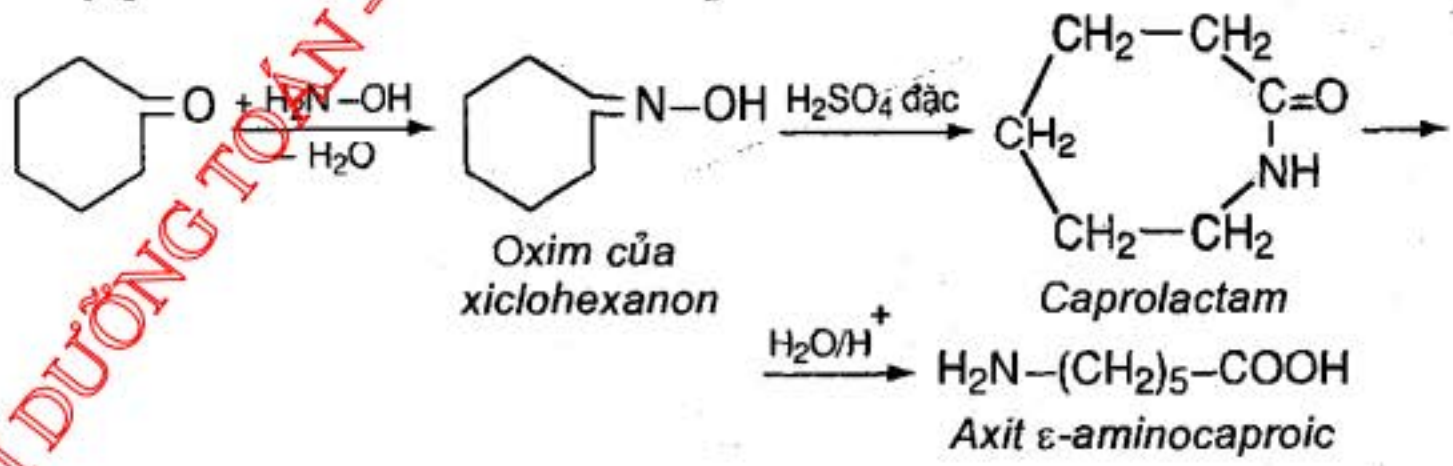


Phenylalanin (Hiệu suất 74%)

5. Điều chế ε– và ω–aminoaxit

Axit ε – aminocaproic và axit ω – aminoenantoic (đều không có trong thiên nhiên) là nguyên liệu quan trọng để sản xuất *tơ capron* và *tơ enan*.

Axit ε–aminocaproic được điều chế từ oxim của xiclohexanon. Khi đun nóng oxim này với H_2SO_4 đặc thu được caprolactam, sau đó thủy phân thành axit ε–aminocaproic :



Oxim của xiclohexanon

Caprolactam

Axit ε-aminocaproic

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Axit ω–aminoenantoic được điều chế từ etilen và cacbon tetraclorua nhờ phản ứng telome hóa tạo thành 1,1,1,7 - tetracloheptan, sau đó thủy phân và amin hóa :

$$3CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{CCl_4} ClCH_2{-}(CH_2)_5{-}CCl_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$$

$$ClCH_2{-}(CH_2)_5{-}COOH \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2{-}(CH_2)_5{-}COOH$$

Axit ω–aminoenantoic

V – Ý NGHĨA VÀ ỨNG DỤNG

Các α–aminoaxit có vai trò đặc biệt quan trọng, vì chúng là chất cơ sở tạo nên các phân tử protein (xem §17.3) trong cơ thể động vật và thực vật, đồng thời cung cấp năng lượng cho cơ thể hoạt động. Người và nhiều động vật chủ yếu nhận các α–aminoaxit trong protein có sẵn từ thực vật hoặc động vật khác và từ đó xây dựng nên protein của cơ thể. Trong số 21 aminoaxit thường gặp trong phân tử protein có một số aminoaxit mà cơ thể người không thể tự tổng hợp được, phải đưa từ ngoài vào qua thức ăn, những aminoaxit đó được gọi là *aminoaxit không thay thế*. Theo nhiều tài liệu đó là các aminoaxit Val, Leu, Ile, Met, Thr, Phe, Trp và Lys.

Một số aminoaxit được dùng trong y học như Met là thuốc bổ gan, His chữa một số chứng bệnh về dạ dầy, canxi glutamat để điều trị bệnh rối loạn tâm thần.

Trong công nghiệp thực phẩm, natri glutamat (thường gọi là "mì chính" hay "bột ngọt") được dùng làm gia vị cho thức ăn.

Trong công nghiệp tơ sợi, axit ω–aminoenantoic dùng để sản xuất *tơ enan*, caprolactam (amit nội của axit ε–aminocaproic) để sản xuất *tơ capron*.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 LÊ 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

§17.2 – PEPTIT

I – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN

Một số chất peptit có trong cơ thể người. Ví dụ trong mô cơ có *cacnozin* và *anserin* (đều là đipeptit), ở gan và não có *glutation* (tripeptit). Glutation còn có trong mầm lúa mì và một số loại nấm. Một số peptit là hormon trong cơ thể sinh vật như *insulin*, *oxytoxin*...

II – CẤU TRÚC VÀ DANH PHÁP

1. Cấu trúc

Peptit thiên nhiên là hợp chất polime của các α–aminoaxit, gồm từ 2 đến khoảng 50 đơn vị α–aminoaxit kết hợp với nhau nhờ các liên kết peptit :

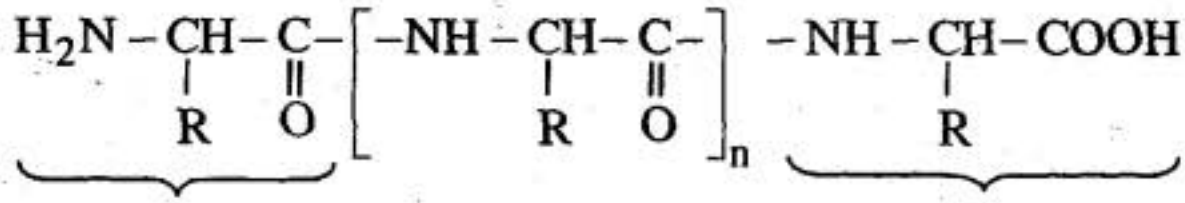
Liên kết peptit

Nhóm peptit

Tùy thuộc vào số đơn vị (2, 3, 4, ..., n) aminoaxit trong phân tử người ta phân chia thành *đipeptit*, *tripeptit*, *tetrapeptit* ... *polipeptit*. Theo quy ước một peptit có phân tử khối trên 10000 được gọi là *polipeptit* ; những peptit có phân tử khối thấp hơn được gọi là *oligopeptit*.

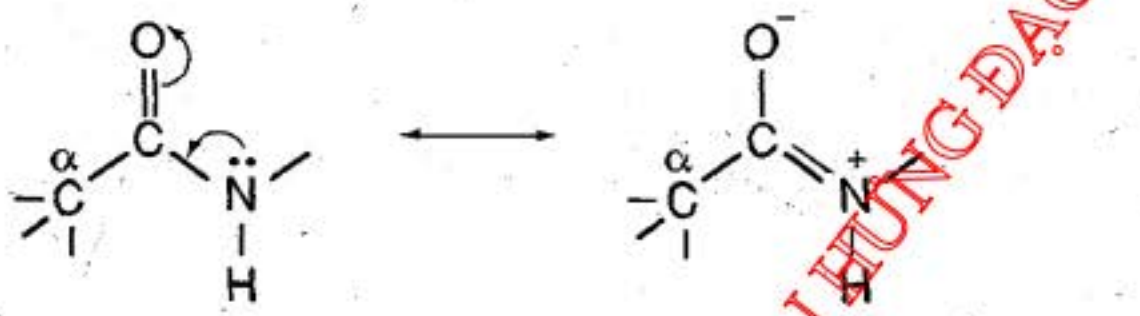
Trong phân tử peptit, đầu mạch chứa đơn vị aminoaxit còn nhóm $-NH_2$ (hay $^+NH_3$) được gọi là "*đầu N*", còn đầu mạch kia chứa đơn vị aminoaxit còn nhóm –COOH (hay COO^-) gọi là "*đuôi C*". Theo quy ước, đầu mạch có nhóm NH_2 được viết ở phía bên trái, còn đầu có nhóm –COOH được viết ở phía bên phải :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Aminoaxit đầu N *Aminoaxit đuôi C*

Nhóm peptit –CO–NH– có cấu trúc phẳng, nguyên tử H của nhóm –NH– nằm ở vị trí *anti* đối với nguyên tử O của nhóm cacbonyl. Liên kết peptit C–N mang một phần đặc điểm của liên kết đôi C=N :



Do vậy liên kết peptit khó quay tự do xung quanh trục C–N, trong khi đó khả năng quay tự do của các liên kết đơn giữa C_α với nhóm peptit là rất lớn. Đó là nguyên nhân dẫn đến cấu trúc xoắn của mạch polipeptit (xem bài protein).

Tương tự aminoaxit, phân tử peptit cũng tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, peptit là hợp chất lưỡng tính.

2. Danh pháp

Tên của các peptit được gọi theo quy tắc sau :

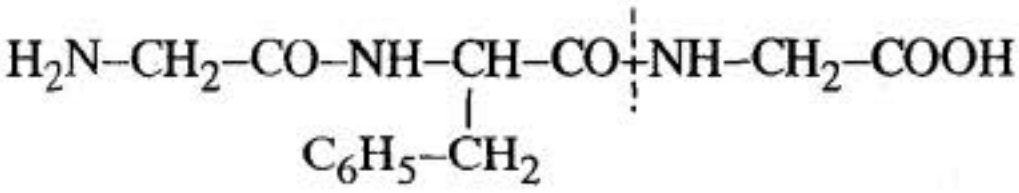
– Ghép tên các aminoaxit tạo nên phân tử peptit theo trật tự sắp xếp của chúng trong mạch.

– Những aminoaxit có nhóm cacboxyl tham gia tạo liên kết peptit được gọi tên bằng cách đổi đuôi *in* thành *yl* (xem §17.1), aminoaxit đứng cuối mạch còn nhóm cacboxyl (đuôi C) được giữ nguyên tên. Ví dụ :

$H_2N–CH_2–CO–NH–CH(CH_3)–COOH$ *Glyxylalanin (Gly–Ala)*

$H_2N–CH(CH_3)–CO–NH–CH_2–COOH$ *Alanyl glyxin (Ala–Gly)*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Glyxyl phenylalanylglyxin (Gly–Phe–Gly)

III – TÍNH CHẤT

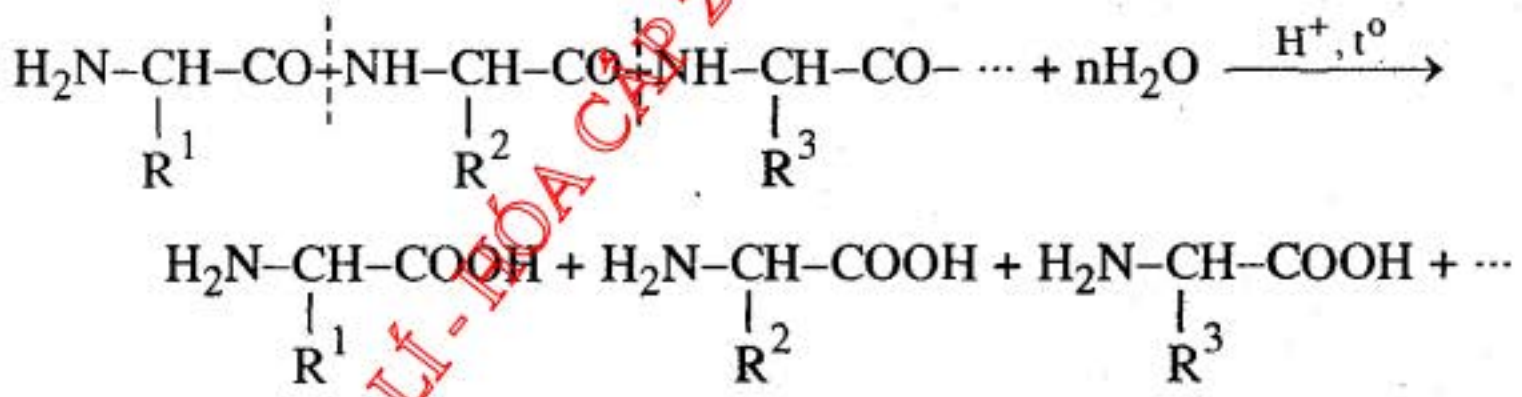
1. Tính chất vật lí

Những peptit có phân tử khối thấp là những chất kết tinh tan tốt trong nước. Các peptit có phân tử khối lớn là những chất vô định hình, tạo thành dung dịch keo với nước.

2. Tính chất hóa học

a) Phản ứng thủy phân

Các peptit bị thủy phân hoàn toàn trong dung dịch axit nóng hoặc dung dịch kiềm nóng cho sản phẩm cuối cùng là hỗn hợp các aminoaxit. Thường thủy phân bằng dung dịch HCl 2N ở 110°C trong khoảng 24 – 72 giờ. Ví dụ :

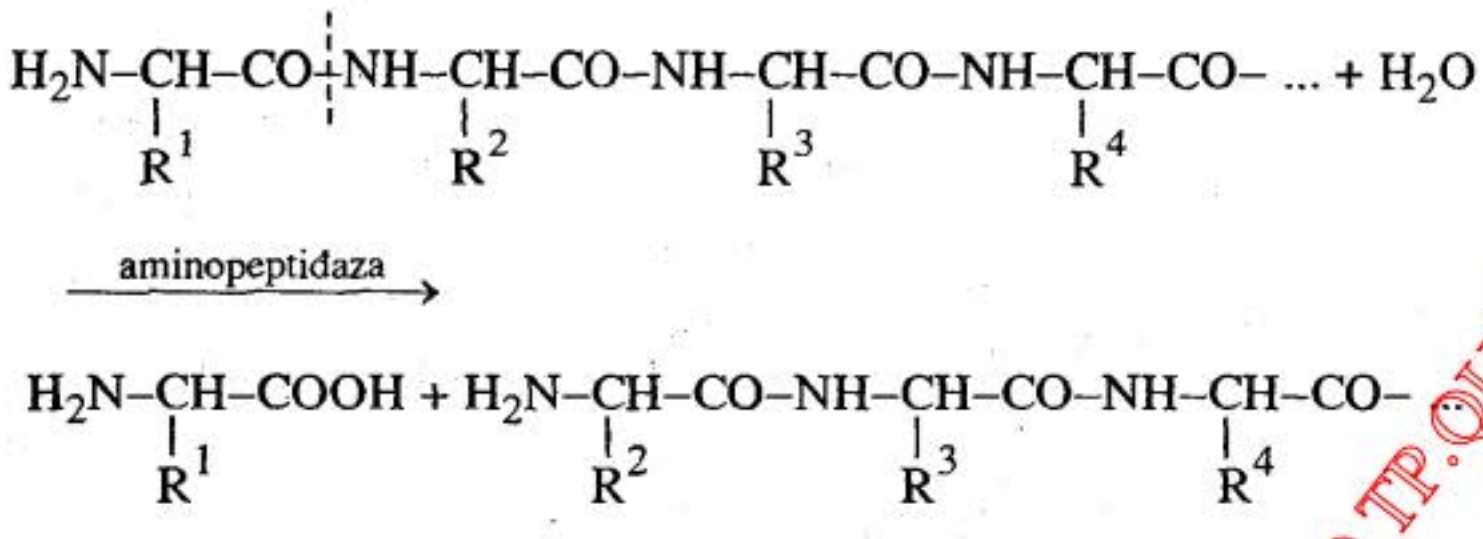


Các peptit có thể được thủy phân không hoàn toàn thành những đoạn peptit ngắn hơn nhờ các enzim đặc hiệu :

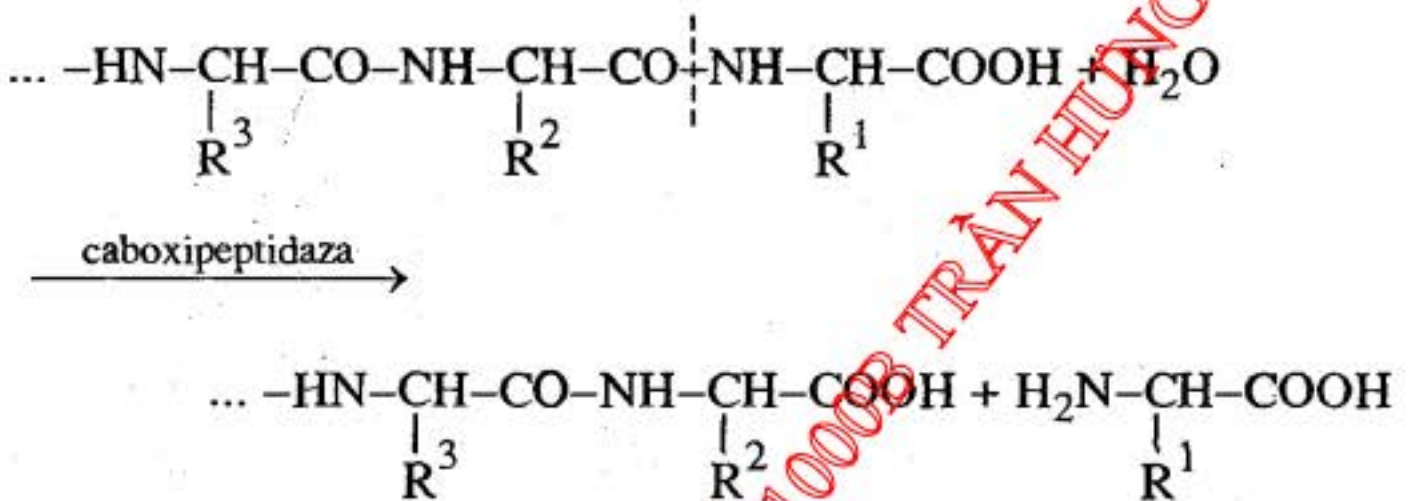
– *Aminoaxit "đầu N"*(*) được tách ra khỏi mạch nhờ enzim *aminopeptiđaza*. Ví dụ :

(*) có nhóm α - NH_2

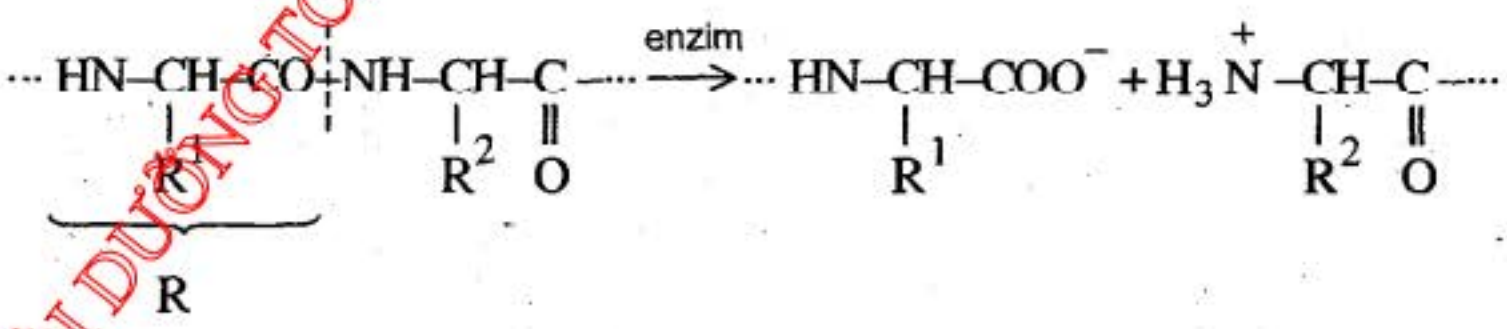
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



– *Aminoaxit "đuôi C"* được tách ra khỏi mạch nhờ enzim *cacboxi peptiđaza*. Ví dụ :



– Để phân cắt một số liên kết peptit xác định trong phân tử peptit (hoặc protein) có thể dùng các enzim proteaza như *tripsin, chimotripsin, pepsin* ... . *Tripsin* xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit ở sau gốc *lysin* hoặc *arginin*. *Chimotripsin* xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit ở sau các gốc *phenylalanin, tryptophan* hoặc *tyrosin*. *Pepsin* tuy ít đặc hiệu hơn, nhưng cũng xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit ở sau gốc *phenylalanin, tryptophan, tyrosin, leuxin, axit aspactic* hoặc axit *glutamic*. Ví dụ :

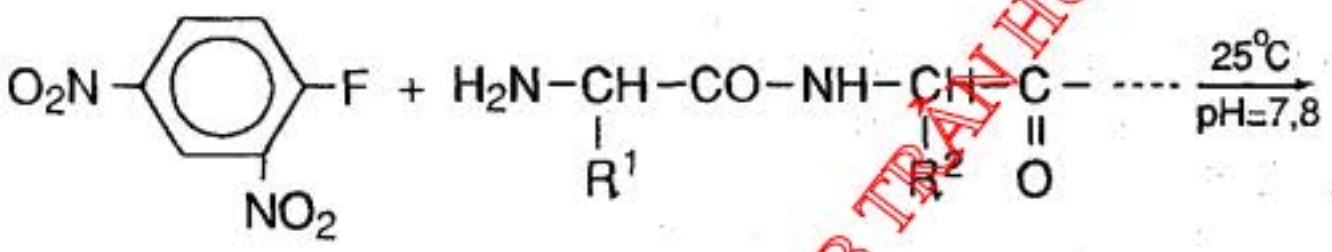


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100GB TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Enzim	*R*
Tripsin	*Lys, Arg*
Chimotripsin	*Phe, Trp, Tyr*
Pepsin	*Phe, Trp, Tyr, Leu, Asp, Glu*

b) Phản ứng với 2,4–đinitroflobenzen

Tương tự aminoaxit, nhóm $-NH_2$ của đơn vị aminoaxit "đầu N" phản ứng được với 2,4–đinitroflobenzen cho dẫn xuất 2,4–đinitrophenyl (DNP) màu vàng(*) :



Phản ứng này được dùng để xác định trật tự sắp xếp các đơn vị aminoaxit trong phân tử peptit (*Phương pháp Sanger*).

c) Phản ứng màu biure

Phản ứng biure đặc trưng cho liên kết peptit, tất cả các peptit có từ hai liên kết peptit trở lên đều phản ứng với dung dịch $CuSO_4$ loãng trong môi trường kiềm cho dung dịch hợp chất phức có *màu tím* hoặc *tím đỏ*.

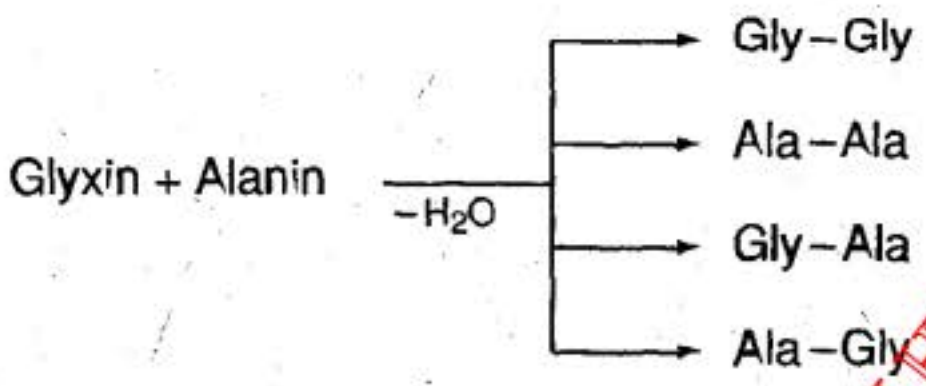
Phản ứng biure được dùng để phân tích định tính (nhận biết) và phân tích định lượng peptit và protein.

(*) Nhóm NH_2 tự do của đơn vị điaminomonocacboxylic cũng cho phản ứng này.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

IV – TỔNG HỢP PEPTIT

Khác với nhiều loại hợp chất hữu cơ khác, các phản ứng tổng hợp (điều chế) peptit rất phức tạp. Không thể tổng hợp được peptit mong muốn nhờ phản ứng trùng ngưng các phân tử aminoaxit khác nhau, vì sẽ tạo ra hỗn hợp các peptit. Ví dụ trường hợp đơn giản nhất là ngưng tụ hai phân tử aminoaxit khác nhau sẽ tạo ra 4 đipeptit :



Do vậy để tổng hợp một peptit có trật tự xác định các đơn vị aminoaxit trong phân tử cần phải "*bảo vệ*" nhóm amino hay nhóm cacboxyl nào đó khi không cần chúng tham gia phản ứng tạo ra liên kết peptit. Nhóm bảo vệ cần thỏa mãn một số tiêu chuẩn sau :

– Dễ gắn vào phân tử aminoaxit

– Bảo vệ được nhóm chức trong điều kiện hình thành các liên kết peptit.

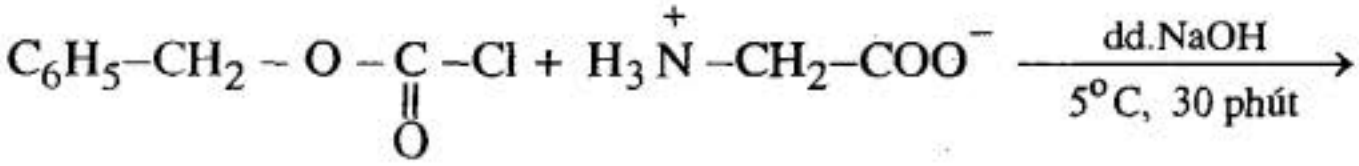
– Dễ loại ra mà không ảnh hưởng đến sự tồn tại của các liên kết peptit.

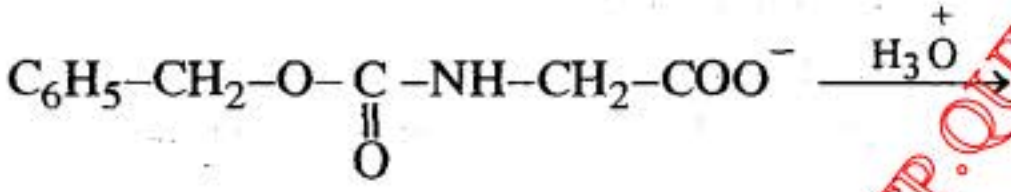
1. Bảo vệ nhóm amino

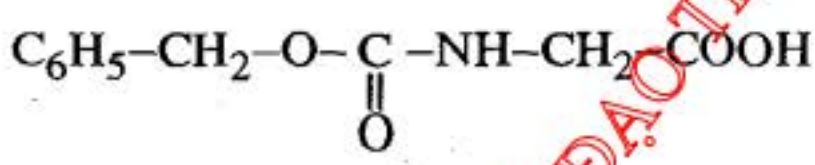
Nhóm amino thường được bảo vệ bởi nhóm benzyloxicacbonyl ($C_6H_5 - CH_2O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} -$, còn gọi là cacbobenzoxi và được kí hiệu là C_{bz}) bằng cách cho aminoaxit phản ứng với benzyl clofomiat ($C_6H_5 - CH_2 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - Cl$, cacbobenzoxi clorua) trong dung dịch kiềm.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ví dụ :

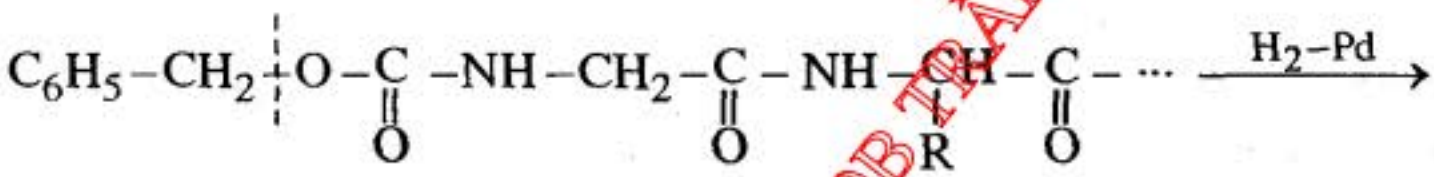


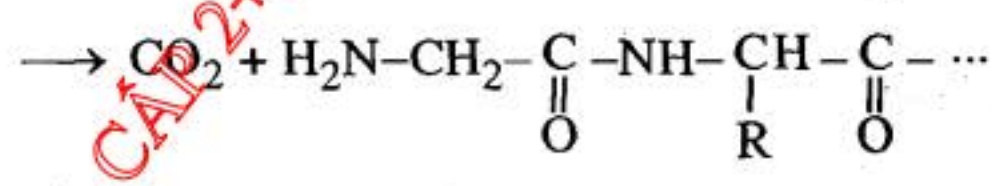




Benzyloxi cacbonylglyxin (C_{bz}–Gly)

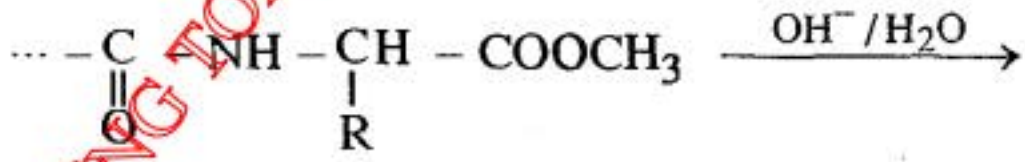
Sau khi tổng hợp được peptit nhóm bảo vệ sẽ được loại ra khỏi phân tử peptit nhờ phản ứng hiđro phân :

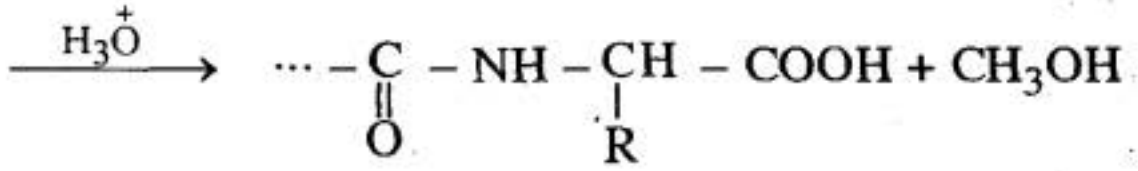




2. Bảo vệ nhóm cacboxyl

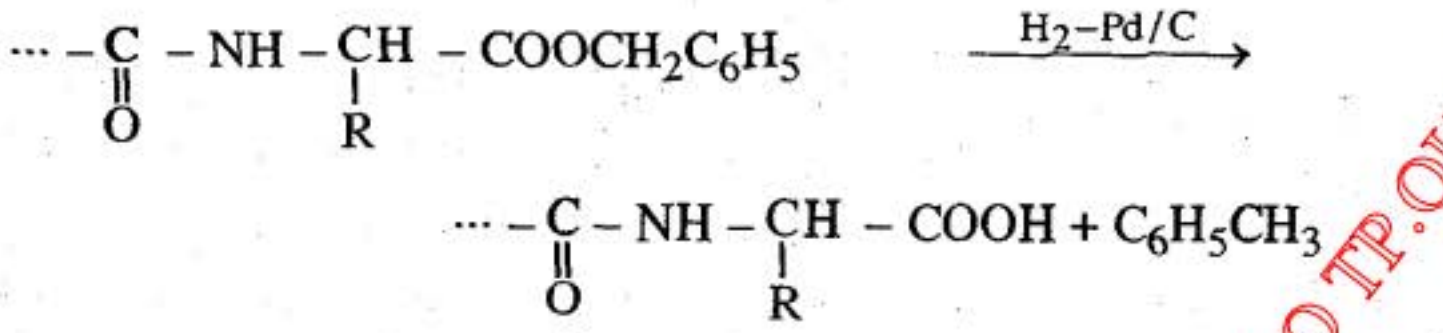
Nhóm cacboxyl thường được bảo vệ bằng cách chuyển thành metyl hay etyl hoặc benzyl este. Nhóm este dễ thủy phân hơn nhóm peptit nên được loại ra khỏi phân tử peptit bằng cách thủy phân bởi dung dịch kiềm.





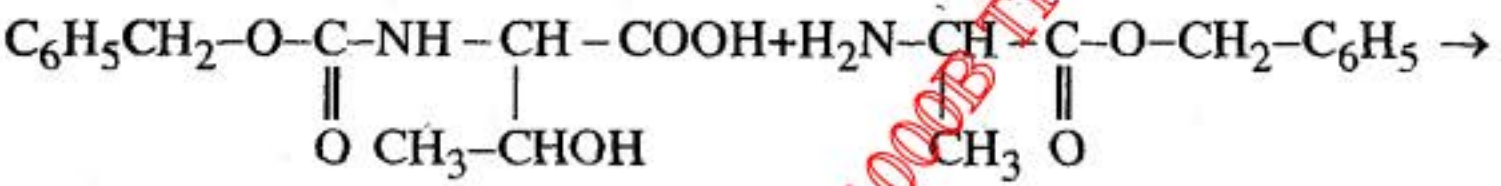
BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1800B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Riêng nhóm benzyloxi ($C_6H_5CH_2O$–) còn được loại nhờ phản ứng hiđro phân :

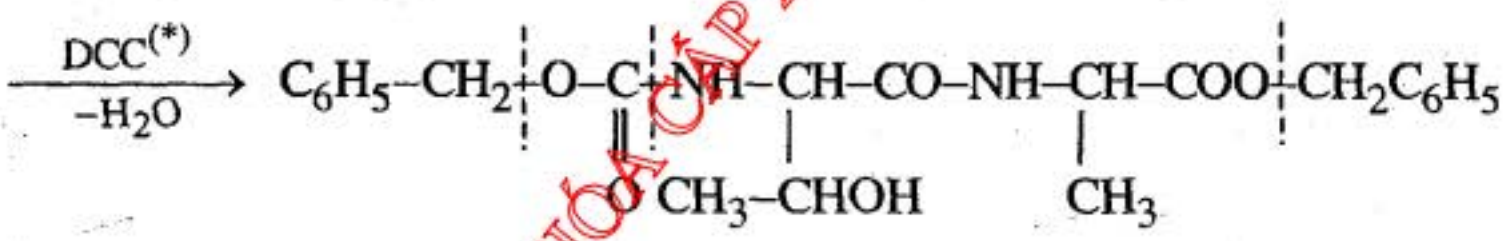


3. Ngưng tụ các aminoaxit đã được bảo vệ

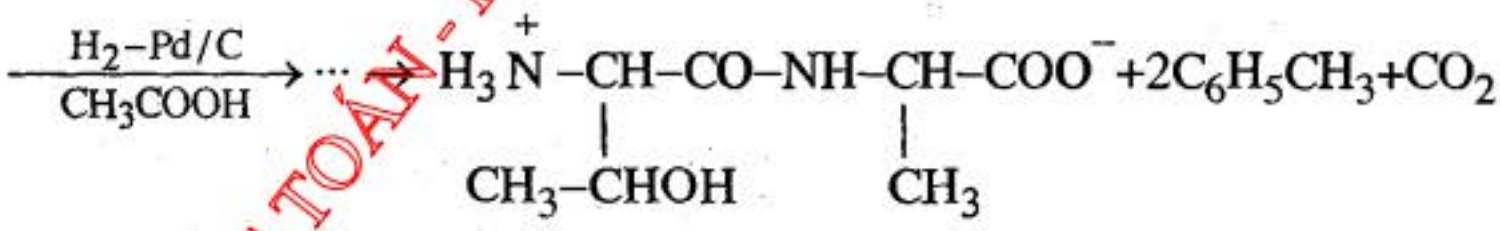
Thực hiện phản ứng ngưng tụ các aminoaxit có nhóm chức đã được bảo vệ sẽ thu được peptit mong muốn. Ví dụ tổng hợp đipeptit threonylalanin (Thr–Ala) từ benzyloxicacbonylthreonin và benzyl este của alanin :



Threonin đã bảo vệ –NH_2 *Alanin đã bảo vệ – COOH*



C_{bz}–Thr–Ala–$CH_2C_6H_5$



Thr–Ala

(*) DCC (đixiclohexylcacbođiimit C_6H_{11}–N=C=N–c_6H_{11}) là chất xúc tác cho phản ứng ngưng tụ.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

V – XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC

Để xác định cấu trúc của peptit thường thực hiện các bước cơ bản sau :

1. Xác định thành phần các aminoaxit trong phân tử peptit

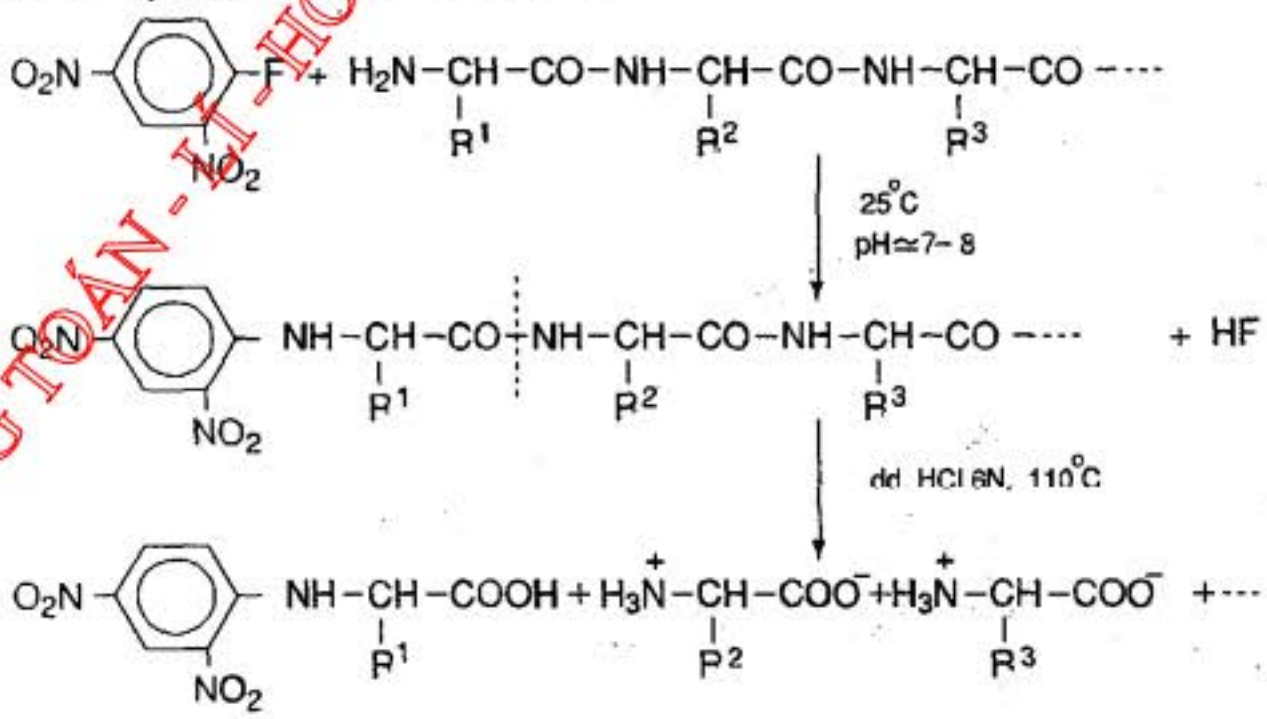
Thủy phân hoàn toàn peptit thành hỗn hợp các aminoaxit (thường thủy phân bằng dung dịch HCl 6N ở 110°C trong khoảng 24 – 72 giờ). Sau khi làm sạch dung dịch thủy phân, tách riêng từng aminoaxit nhờ phương pháp sắc kí. Để nhận biết từng aminoaxit cần tiến hành sắc kí thêm một dung dịch chuẩn chứa hỗn hợp các aminoaxit đã biết và có nồng độ xác định. So sánh sắc kí đồ của dung dịch thủy phân peptit với sắc kí đồ của dung dịch chuẩn sẽ biết được thành phần và tỉ lệ từng aminoaxit trong phân tử peptit.

2. Xác định trình tự sắp xếp các đơn vị aminoaxit trong phân tử peptit

a) Xác định aminoaxit "đầu N"

– Phương pháp Sanger

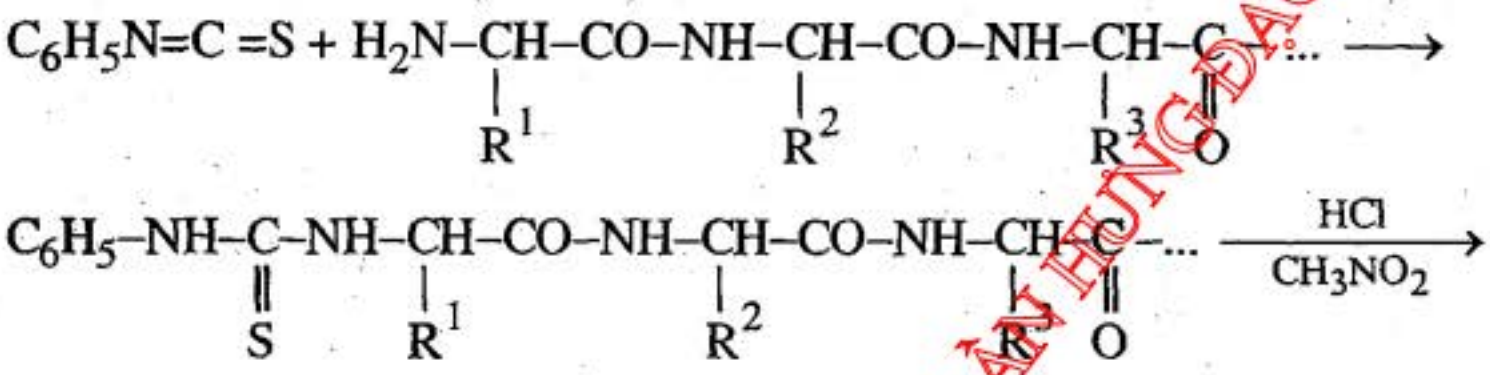
Cho peptit phản ứng với 2,4–dinitro–flobenzen thu được dẫn xuất 2,4–đinitrophenyl của peptit (xem §17.2.III). Thủy phân dẫn xuất này trong môi trường axit thu được hỗn hợp các aminoaxit và dẫn xuất 2,4–đinitrophenyl của aminoaxit "đầu N", dẫn xuất DNP của aminoaxit có thể nhận biết được bằng các phương pháp sắc kí, từ đó suy ra đơn vị aminoaxit "đầu N" :



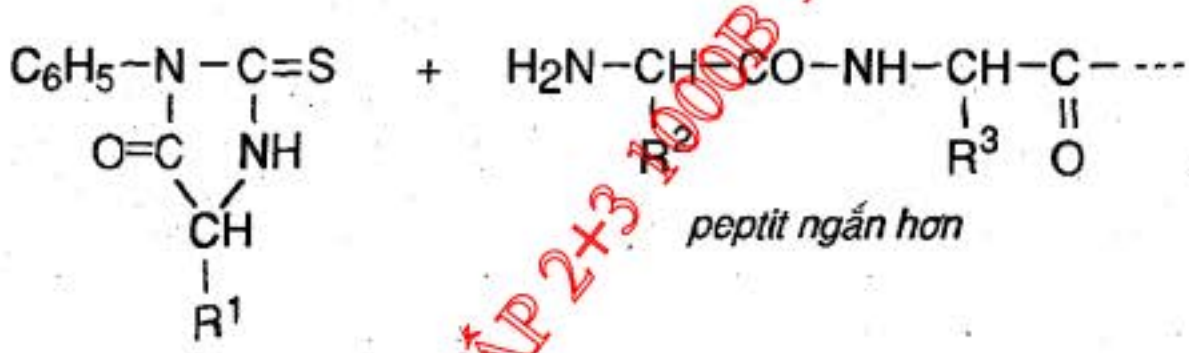
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HOÁ CẤP 2+3 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– *Phương pháp Edman*

Cho peptit tác dụng với *phenylisothioxianat* $C_6H_5N{=}C{=}S$, nhóm NH_2 của đơn vị aminoaxit "đầu N" phản ứng tạo ra dẫn xuất *phenyl isothiocachamoyl peptit* (đẫn xuất phenyl thioure của peptit), sau đó cho đẫn xuất thu được tác dụng với HCl trong nitrometan sẽ xảy ra sự phân cắt liên kết peptit ở gốc aminoaxit "đầu N", tạo thành peptit ngắn hơn và *phenylthiohiđantoin* :



Phenylisothiocacbamoyl peptit



Phenylthiohiđantoin *peptit ngắn hơn*

Sản phẩm phenylthiohiđantoin được nhận biết nhờ phương pháp sắc kí, trên cơ sở so sánh với chất chuẩn đã biết có thể suy ra aminoaxit "đầu N", peptit ngắn hơn được tinh chế và lại tiếp tục thực hiện phương pháp Edman để nhận ra đơn vị aminoaxit "đầu N" của nó...

b) Xác định aminoaxit "đuôi c"

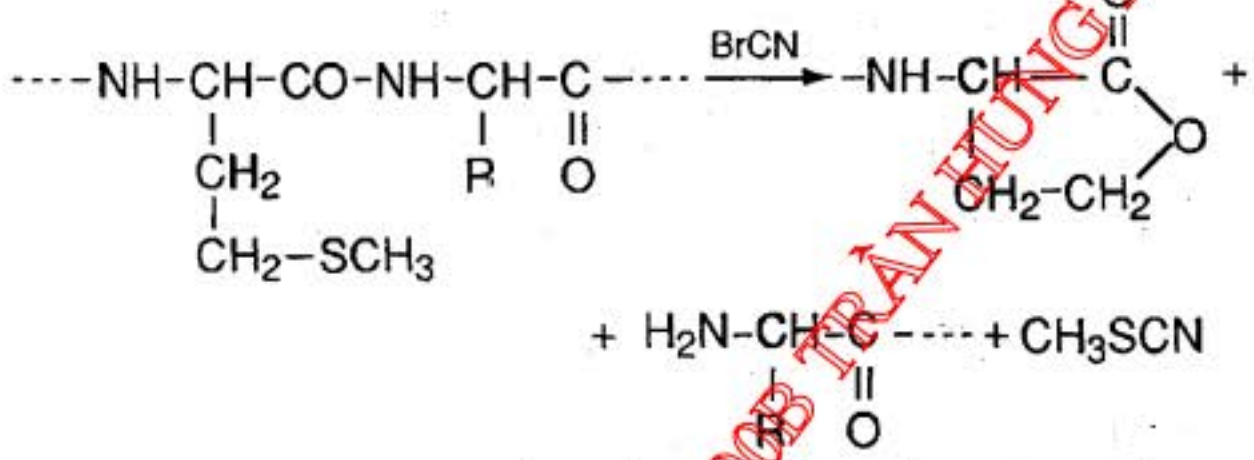
Thủy phân peptit nhờ enzim cacboxipeptiđaza (xem §17.2.III). Aminoaxit xuất hiện đầu tiên trong dung dịch chính là aminoaxit "đuôi C". Hạn chế của phương pháp này là enzim cacboxipeptiđaza không tách được các aminoaxit "đuôi C" là prolin hoặc hiđroxiprolin ra khỏi mạch peptit.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 300B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

c) Thủy phân từng phần mạch peptit

Thủy phân peptit nhờ các enzim proteaza (*tripsin*, *chimotripsin*, *pepsin*...) để thu được hỗn hợp các peptit có mạch ngắn hơn ; các peptit này được tách riêng nhờ phương pháp sắc kí, tinh chế sạch rồi xác định trình tự sắp xếp các đơn vị aminoaxit trong phân tử của chúng theo các phương pháp đã nêu trên.

Để phân cắt peptit thành các peptit có mạch ngắn hơn còn dùng tác nhân xian bromua BrCN. Tác nhân này chỉ phân cắt mạch peptit ở sau gốc *methionin* :



Khi biết được trình tự sắp xếp các đơn vị aminoaxit trong từng peptit mạch ngắn có thể thiết lập được cấu tạo toàn bộ phân tử peptit ban đầu(*). Ví dụ peptit A chứa 20 đơn vị aminoaxit với thành phần Gly_2 Ala_4 Leu_4 Phe_3 Trp Lys, Met_2 Ser Arg. Kết quả phân tích theo phương pháp Sanger cho thấy đơn vị aminoaxit "đầu N" là *alanin*. Thủy phân A nhờ enzim cacboxipeptiđaza cho aminoaxit "đuôi C" là *phenylalanin*. Thủy phân từng phần A bằng enzim *tripsin* thu được 4 peptit có mạch ngắn hơn : Một tripeptit (I), 2 pentapeptit (II và III) và một heptapeptit (IV). Kết quả phân cắt dần từng phần mạch peptit theo phương pháp Edman cho thấy 4 peptit trên có cấu tạo sau :

I Trp – Phe – Arg
II Ala – Leu – Gly – Met – Lys
III Leu – Gly – Leu – Leu – Phe
IV Ala – Ala – Ser – Met – Ala – Phe – Lys

(*) Các phương pháp nêu trên cũng dùng để xác định cấu trúc protein

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ, HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Từ các dữ kiện trên suy ra peptit (III) là đoạn mạch đuôi của peptit A, vì enzim tripsin không phân cắt mạch peptit ở sau gốc *Phe* ; mặt khác cũng đã biết đơn vị aminoaxit "đuôi C" của A chính là *Phe*. Peptit (II) hoặc peptit (IV) là đoạn mạch đầu của A, vì chúng đều có aminoaxit "đầu N" là *Ala*. Vậy peptit A có thể có các cấu tạo sau (kí hiệu theo chữ số La Mã) :

II – I – IV – III ; II – IV – I – III

IV – I – II – III ; IV – II – I – III

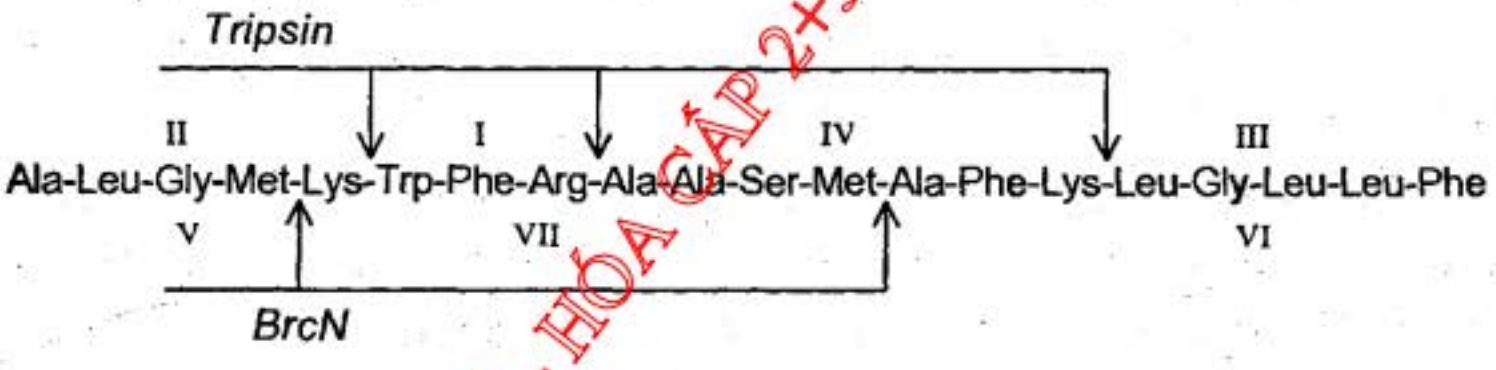
Để xác định chính xác cấu tạo của A cần tiến hành thêm thí nghiệm phân cắt mạch bằng tác nhân BrCN, kết quả thu được 3 peptit sau :

V Ala – Leu – Gly – Met

VI Ala – Phe – Lys – Leu – Gly – Leu – Leu – Phe

VII Lys – Trp – Phe – Arg – Ala – Ala – Ser – Met

Kết hợp tất cả các dữ kiện nêu trên có thể suy ra cấu tạo duy nhất của peptit A là II – I – IV – III :



§17.3–PROTEIN

I – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN

Protein có trong tất cả các cơ thể động vật và thực vật, đặc biệt trong cơ thể động vật. Ở cơ thể người và động vật protein có trong

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

bắp thịt, máu, sữa, da, tóc, sừng, móng.... Ở cơ thể thực vật, protein chứa trong rễ, thân, lá ; đặc biệt có nhiều trong quả và hạt. Các enzim cũng là protein.

II – PHÂN LOẠI VÀ CẤU TRÚC

1. Phân loại

Có thể dựa vào thành phần hóa học, hình dạng phân tử, tính tan hoặc chức năng để phân loại protein.

Khi dựa vào thành phần hóa học người ta chia protein thành hai nhóm lớn : *Protein đơn giản* và *protein phức tạp*

Protein đơn giản là những protein khi thủy phân hoàn toàn chỉ cho hỗn hợp các α – aminoaxit. Ví dụ : *Anbumin* (có trong lòng trắng trứng, sữa, đậu hà lan...), *globulin* (có trong máu, sữa, lòng đỏ trứng, đậu tương...).

Protein phức tạp là những protein khi bị thủy phân hoàn toàn cho ta không những hỗn hợp α – aminoaxit mà còn có thành phần phi protein. Tùy theo thành phần phi protein ta có các protein phức tạp sau :

a) Photphoprotein : Protein phức tạp được cấu tạo bởi protein đơn giản và axit photphoric nhờ liên kết este giữa axit photphoric và nhóm OH của các α–amino–β–hiđroxiaxit (serin, threonin).

b) Lipoprotein : Protein phức tạp được cấu tạo bởi protein đơn giản và lipit (lipit đơn giản, photpholipit) nhờ tương tác tĩnh điện.

c) Glicoprotein : Protein phức tạp được cấu tạo bởi protein đơn giản và oligo–hoặc polisccarit nhờ các liên kết O – hoặc N–glicozit.

d) Nucleoprotein : Protein phức tạp được cấu tạo bởi protein đơn giản và axit nucleic (xem § 17.4). Loại protein phức tạp này được chia thành hai nhóm : *Đezoxiribonucleoprotein* (DNP) và *ribonucleo protein* (RNP).

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

e) Metaloprotein : Protein phức tạp được cấu tạo bởi protein đơn giản với một trong các ion kim loại (Cu^{+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}) nhờ các liên kết trong hợp chất phức.

Khi dựa vào hình dạng phân tử ta chia protein thành hai nhóm : *Protein hình cầu, protein hình sợi.*

Protein hình cầu : Phân tử có dạng hình cầu, tan được trong nước. Ví dụ : Anbumin, globulin.

Protein hình sợi : Phân tử có dạng hình sợi, không tan trong nước. Ví dụ : Keratin của tóc, fibroin của tơ tằm, miozin của cơ.

2. Cấu trúc

Thành phần nguyên tố chủ yếu của protein là C, H, O, N (hàm lượng N khoảng 16%), ngoài ra đa số protein còn chứa một lượng nhỏ S, P hoặc Fe...

Protein là loại hợp chất cao phân tử thiên nhiên được cấu tạo bởi các α–aminoaxit, có cấu tạo phức tạp và phân tử khối rất lớn (khoảng 10^4–10^7). Để xác định phân tử khối của protein người ta thường dùng nhiều phương pháp như li tâm siêu tốc, áp suất thẩm thấu, xác định tốc độ khuyếch tán hoặc tốc độ kết tầng của các phân tử protein . Ví dụ phân tử khối của một số protein được xác định bằng hai phương pháp sau :

Protein	Phân tử khối	
	Phương pháp áp suất thẩm thấu	Phương pháp xác định tốc độ kết tầng
Pepsin	36000	35600
Anbumin trứng	44000	44000
Anbumin huyết thanh	73000	70000
Hemoglobin	67000	67000

Khi thủy phân protein nhờ các enzim thích hợp cho các polipeptit cuối cùng thu được khoảng 21 α – aminoaxit khác nhau và có thể còn

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

thành phần phi protein nữa. Vậy *phân tử protein được cấu tạo hởi một hay nhiều chuỗi polipeptit liên kết với nhau và có thể còn liên kết với thành phần phi protein.*

Cấu trúc của protein được phân thành bốn bậc : Cấu trúc bậc một, bậc hai, bậc ba và bậc bốn.

Cấu trúc bậc một

Cấu trúc bậc một là trình tự sắp xếp các đơn vị aminoaxit trong phân tử. Cấu trúc này được duy trì nhờ các liên kết peptit –CO–NH–. Do trình tự sắp xếp khác nhau nên chỉ từ khoảng 21 aminoaxit trong thiên nhiên đã tạo ra một số lượng vô cùng lớn các phân tử protein có cấu trúc khác nhau và do đó có các chức năng khác nhau.

Cấu trúc bậc hai

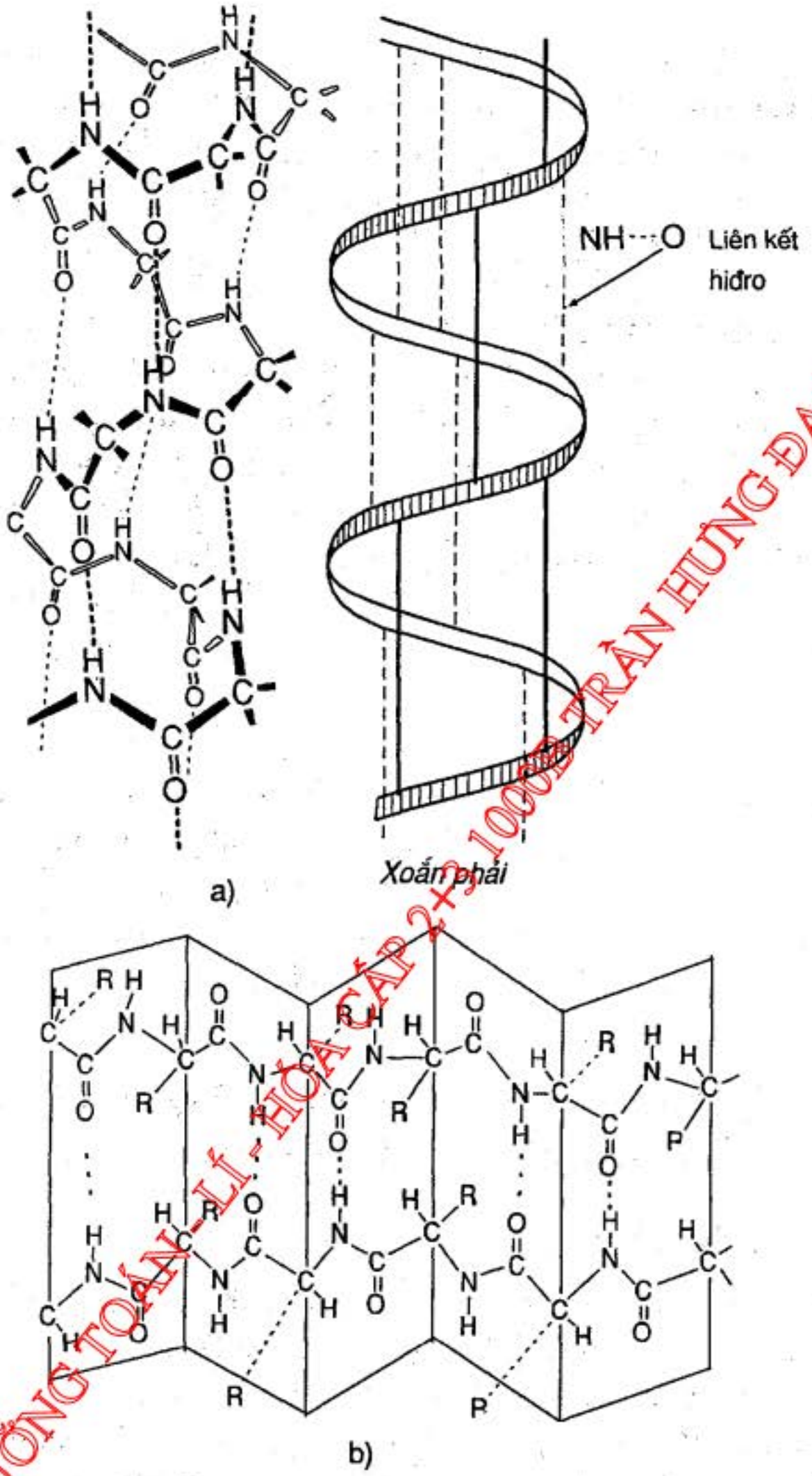
Cấu trúc bậc hai là cấu dạng của phân tử protein. Phân tử protein có thể tồn tại ở một trong hai cấu dạng chính sau : *Cấu dạng xoắn* α và *cấu dạng gấp* β (xem hình 17.1).

Các cấu dạng này được duy trì nhờ các liên kết hiđro –N–H....O=C< giữa các nhóm peptit khác nhau.

Trong *cấu trúc xoắn* α đoạn mạch polipeptit xoắn lại tạo thành ống hình trụ. Những nhóm peptit – CO – NH – và các nguyên tử C_α tạo thành ống trụ, gốc R của các đơn vị aminoaxit hướng ra phía ngoài. Mỗi vòng xoắn có khoảng 3,6 đơn vị aminoaxit và có chiều cao 5,4 A^o. Chiều của xoắn có thể theo chiều kim đồng hồ (xoắn phải) hoặc ngược chiều kim đồng hồ (xoắn trái), thường là xoắn phải. Cấu trúc xoắn α được duy trì nhờ liên kết hiđro giữa nhóm C = O của một nhóm peptit với nhóm – NH – của nhóm pepit thứ tư sau nó (cách nhau ba đơn vị aminoaxit). Chiều dài các đoạn xoắn α trong phân tử protein thường ngắn hơn 40A^o.

Cấu trúc xoắn α có ở một số protein như hemoglobin, mioglobin (hai protein này có tỉ lệ xoắn α trong phân tử là 75%), lizozim (tỉ lệ xoắn α là 35%)...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Hình 17.1. Cấu trúc bậc hai của phân tử protein
a) *cấu trúc xoắn* α ; b) *cấu trúc gấp* β

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong cấu trúc gấp β, các đoạn mạch polipeptit thường duỗi dài ra, liên kết hiđro được tạo thành giữa các nhóm peptit của mạch này với các nhóm peptit của các mạch bên cạnh ; các mạch polipeptit có thể nằm cùng hướng hoặc ngược hướng với nhau.

Cấu trúc gấp β có trong fibroin của tơ.

Ngoài hai cấu trúc trên còn cấu trúc kiểu "*xoắn colagen*". Kiểu cấu trúc này có trong phân tử colagen. Thành phần aminoaxit trong phân tử colagen rất đặc biệt so với các protein khác : Colagen chứa khoảng 35 % glyxin, 12% prolin trên tổng số các đơn vị aminoaxit trong phân tử. Đơn vị cấu trúc của colagen là tropcolagen gồm ba mạch polipeptit bện vào nhau tạo thành một dây cáp "*siêu xoắn*" (vì mỗi mạch đã có cấu trúc xoắn). Ba mạch trong "dây cáp" gắn với nhau nhờ liên kết hiđro.

Cấu trúc bậc ba

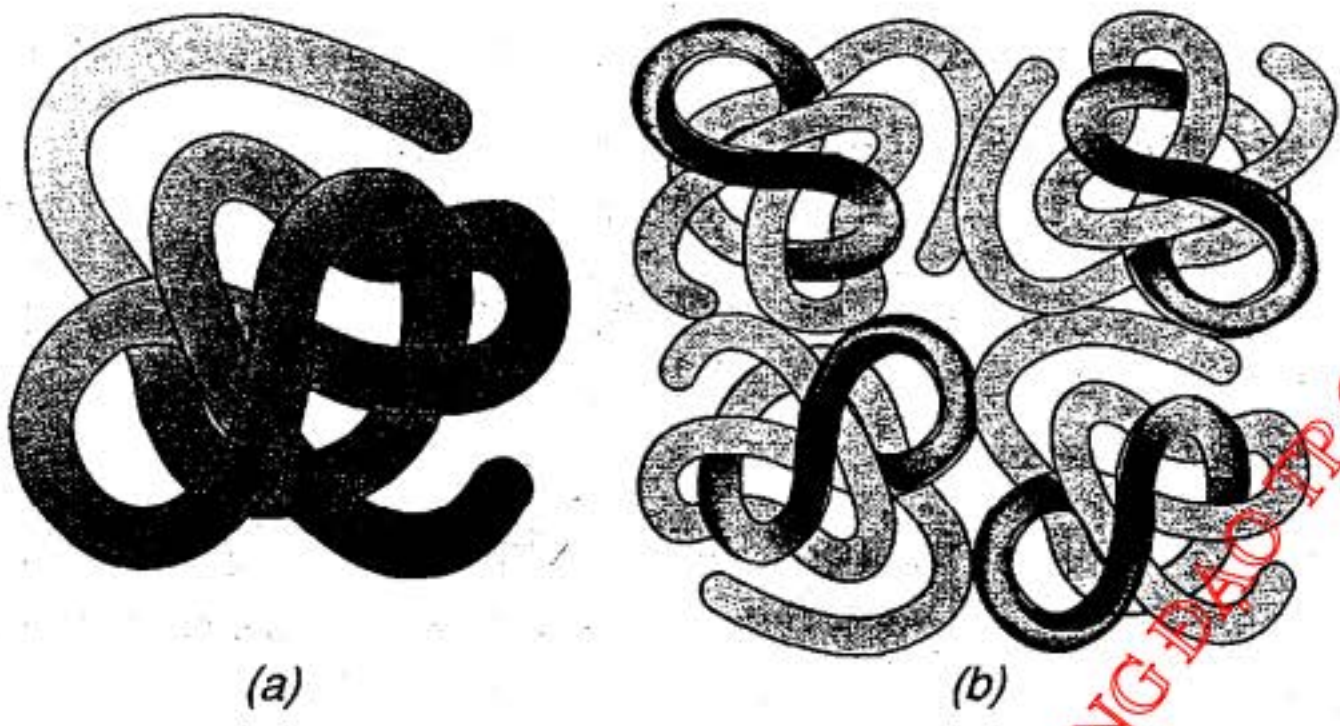
Cấu trúc bậc ba là dạng cuộn lại trong không gian ba chiều của toàn mạch polipeptit (xem hình 17.2) ; các nhóm nguyên tử kị nước hướng vào phía trong, các nhóm nguyên tử ưa nước nằm trên bề mặt phân tử. Cấu trúc bậc ba được duy trì nhờ lực hút Vandevan, lực tương tác tĩnh điện, liên kết disunfua –S–S–, nhóm este $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C-$

(tạo ra bởi nhóm COOH và OH), sự tạo muối (giữa nhóm COOH và NH_2) và liên kết hiđro giữa các đơn vị aminoaxit trong phân tử.

Cấu trúc bậc bốn

Hai hoặc nhiều đại phân tử protein có thể kết hợp với nhau tạo thành một tổ hợp protein khá lớn (xem hình 17.2), những tổ hợp protein hình thành bằng cách đó được gọi là *cấu trúc bậc bốn*. Cấu trúc bậc bốn của protein được duy trì nhờ lực hút Vandevan và liên kết hiđro giữa các nhóm nguyên tử phân bố trên bề mặt các đại phân tử protein

BỒI DƯỠNG HOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Hình 17.2. a) *Cấu trúc bậc ba của protein*
b) *Cấu trúc bậc bốn của protein*

Để minh họa cho bốn bậc cấu trúc của protein có thể lấy ví dụ một trong những protein của máu là *hemoglobin* : Chuỗi polipeptit (cấu trúc bậc một) được xoắn thành ống hình trụ (cấu trúc bậc hai), cấu trúc xoắn trụ được cuộn lại thành cuộn (cấu trúc bậc ba), và cuối cùng bốn cuộn như vậy kết hợp lại với nhau thành tiểu phân lớn (cấu trúc bậc bốn) có hoạt tính sinh học.

III – TÍNH CHẤT

1. Tính chất lưỡng tính

Tương tự các aminoaxit, protein cũng có tính chất lưỡng tính, vì trong phân tử còn nhiều nhóm cacboxyl (nhóm cacboxyl thứ hai của Asp, Glu) và nhóm amino (nhóm NH_2, thứ hai trong phân tử Lys, hoặc nhóm nguyên tử chứa N có tính bazơ trong phân tử His, Arg).

Điện tích của phân tử protein phụ thuộc vào pH của môi trường. Ở một giá trị pH nào đó mà tổng số điện tích dương (+) và điện tích âm (−) của phân tử protein bằng không thì phân tử protein không di chuyển trong điện trường, giá trị pH đó được gọi là *điểm đẳng điện*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 +31000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

(pH_I). Protein chứa nhiều Asp, Glu thì pH_I có giá trị < 7, nếu chứa Lys, Arg, His thì pH_I >7. Giá trị pH_I của một số protein :

Anbumin trứng	4,6	Ribonucleaz	7,8
Anbumin huyết thanh	4,9	Tripxin	10,5
Globulin sữa	5,2	Prolamin	12,0
Hemoglobin	6,8		

Ở môi trường có giá trị pH = pH_I protein dễ dàng kết tụ lại với nhau, do đó có thể sử dụng tính chất này để xác định pH_I của protein cũng như để kết tủa protein.

2. Tính tan

Tính tan của phân tử protein phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, bản chất dung môi và các điều kiện khác (nhiệt độ, pH của dung dịch...). Các protein hình sợi như keratin (của tóc, móng, sừng), fibroin (của tơ tằm) hoàn toàn không tan trong nước. Các protein hình cầu như anbumin và globulin của sữa, globulin của máu tan được trong nước hoặc dung dịch muối (NaCl, $MgSO_4$ ...) loãng (8 – 10%) cho dung dịch keo.

Tính tan của những protein này còn phụ thuộc vào pH của dung dịch, ở điểm đẳng điện độ tan của chúng thấp nhất.

3. Sự kết tủa và sự biến tính

Một số protein tan được trong nước tạo thành *dung dịch keo*. Mặc dù phân tử rất lớn nhưng vẫn tan được trong nước là do trên bề mặt phân tử protein có nhóm nguyên tử phân cực tích điện, các phân tử lưỡng cực của nước được hấp thụ bởi các nhóm này tạo thành màng nước bao quanh phân tử protein gọi là các lớp vỏ hiđrat hoá. Các phân tử nước ở xa hơn sắp xếp ít trật tự hơn. Độ bền của dung dịch keo protein phụ thuộc vào nhiều yếu tố, ví dụ sự tích điện (cùng dấu) của các phân tử protein đứng cạnh nhau, mức độ hiđrat hoá, nhiệt độ.... Khi thay đổi các yếu tố này (ví dụ trung hoà lớp điện tích của phân tử, loại bỏ lớp vỏ hiđrat hóa...) các phân tử protein sẽ kết tụ lại

BỒI DƯỠNG TOÁN + LÍ HÓA CÁC 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

với nhau tạo thành khối lớn, tách khỏi dung dịch, hiện tượng đó được gọi là sự *kết tủa protein*.

Để kết tủa protein thường cho thêm các muối vô cơ (để trung hòa điện tích và bóc lớp vỏ hiđrat hóa), hoặc cho dung môi hữu cơ như axeton hay etanol (dung môi hữu cơ háo nước và phá hủy lớp vỏ hiđrat hóa rất nhanh) vào dung dịch protein, có thể đun sôi dung dịch protein hoặc thay đổi pH của dung dịch đến pH_I của protein.

Ta phân biệt hai trường hợp kết tủa :

Kết tủa thuận nghịch : Sau khi protein kết tủa, nếu loại bỏ các yếu tố gây kết tủa, protein lại tạo thành dung dịch keo bền như trước và vẫn bảo tồn các tính chất khác của chúng. Kiểu kết tủa đó được gọi là *kết tủa thuận nghịch*. Ví dụ cho dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 42% vào dung dịch lòng trắng trứng thấy xuất hiện kết tủa bông của globulin. Khi loại bỏ $(NH_4)_2SO_4$ bằng phương pháp thẩm tích (hoặc có thể cho thêm nước vào hỗn hợp chứa kết tủa) thấy kết tủa globulin lại tạo thành dung dịch keo.

Phương pháp *kết tủa thuận nghịch protein* được dùng để tách lấy protein.

Kết tủa không thuận nghịch : Sau khi protein kết tủa, nếu loại bỏ các yếu tố gây kết tủa, protein mất khả năng tạo thành dung dịch keo bền như trước. Kiểu kết tủa này được gọi là *kết tủa không thuận nghịch*.

Để tiến hành kết tủa không thuận nghịch protein thường dùng các dung dịch axit với nồng độ cao (axit tricloaxetic, axit picric, axit sunfosalixilic...), các muối kim loại nặng (Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}...), các phenol (phenol, crezol...); đơn giản hơn cả là đun sôi dung dịch protein.

Trong trường hợp *kết tủa không thuận nghịch*, protein đã mất đi những tính chất ban đầu, hay gọi là *sự biến tính protein*. Những tính chất bị thay đổi dễ nhận thấy nhất là tính tan, hoạt tính sinh học, khả năng phản ứng hóa học. Khi bị biến tính phân tử protein không còn

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

cuộn chặt như trước mà thường duỗi ra hơn, do vậy đã phá vỡ cấu hình không gian cần thiết để thực hiên các chức năng sinh học của phân tử ; mặt khác khi mạch phân tử duỗi ra làm cho một số nhóm chức vốn nằm ở phía trong phân tử sẽ hướng ra phía ngoài làm tăng khả năng phản ứng hóa học của protein.

Phương pháp *kết tủa không thuận nghịch* protein được sử dụng để loại bỏ protein khỏi dung dịch, hoặc làm ngừng phản ứng enzim.

4. Phản ứng thủy phân

Khi đun nóng protein trong dung dịch axit hoặc kiềm, hay nhờ enzim xúc tác, phân tử protein bị phân cắt dần ở các liên kết peptit, tạo thành các chuỗi polipeptit, cuối cùng thành hỗn hợp các α–aminoaxit :

$$\text{protein} \xrightarrow{H_2O,\ xt} \text{polipeptit} \xrightarrow{H_2O,\ xt} \text{Hỗn hợp các } \alpha\text{–aminoaxit}$$

5. Một số phản ứng định tính và định lượng protein

a) Phản ứng birue (phản ứng định tính protein)

Protein phản ứng với $Cu(OH)_2$ trong môi trường kiềm cho dung dịch hợp chất phức có màu *xanh tím*. Phản ứng này xảy ra ở nhóm peptit và đặc trưng cho tất cả các peptit có từ hai liên kết peptit trở lên.

b) Phản ứng với thuốc thử Folin–Xiocanto (phương pháp Lory định lượng protein)

Đầu tiên thực hiện phản ứng biure, sau đó cho thêm thuốc thử Folin–Xiocanto (hỗn hợp axit photphomolipđic và axit photphovon-phramic) để tạo ra hợp chất phức *màu xanh da trời* có bước sóng hấp thụ cực đại ở 750 nm. Đo cường độ màu của dung dịch để suy ra hàm lượng protein.

c) Phản ứng xangtoproteic Tương tự các aminoaxit có gốc hiđro cacbon thơm, protein cũng có phản ứng với HNO_3 đặc cho kết tủa màu vàng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

§17.4–AXIT NUCLEIC

Axit nucleic là hợp chất cao phân tử (polinucleotit) do nhiều nucleotit kết hợp với nhau nhờ các liên kết photpho đieste. Axit nucleic là thành phần quan trọng nhất của nhân tế bào. Tên "*axit nucleic*" xuất phát từ tiếng La Tinh *"nuleus"* là "*nhân*" và còn do hợp chất này có tính axit. Axit nucleic thường tồn tại dưới dạng kết hợp với protein và gọi là nuleoproteit.

I – THÀNH PHẦN CẤU TẠO

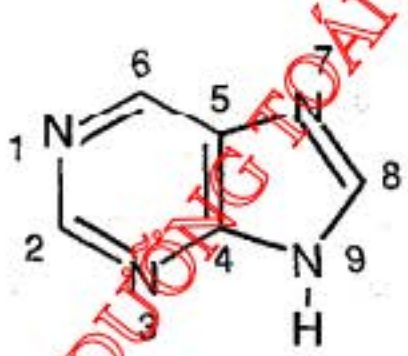
Axit nucleic chứa các nguyên tố C, H, O, N và P. Phân tử khối rất lớn, khoảng 2000.000 – 10.000.000. Đơn vị cấu tạo cơ sở của axit nucleic là nucleotic. Một nucleotic bao gồm ba thành phần : Gốc *bazơ nitơ* (dẫn xuất của dị vòng purin hoặc dị vòng pirimiđin), gốc *pentozơ* (ribozơ hoặc đeoxiribozơ) và gốc *axit photphoric*. Ba thành phần này kết hợp với nhau theo tỉ lệ mol 1 : 1 : 1.

Bazơ nitơ – Pentozơ (Nucleozit) *– Axit photphoric* (Nucleotit)

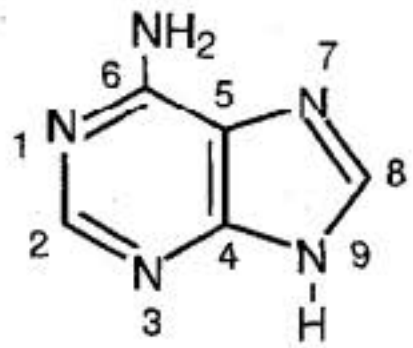
1. Bazơ nitơ

Các bazơ nitơ thường gặp trong phân tử axit nucleic là dẫn xuất của *purin* và dẫn xuất của *pirimiđin*

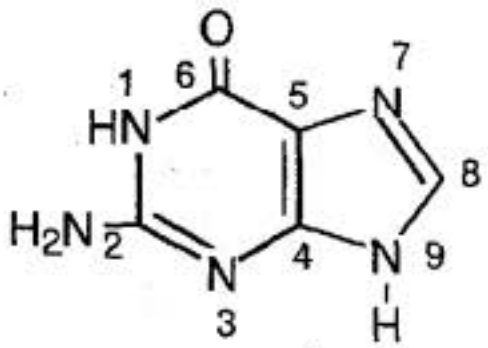
– *Dẫn xuất của purin :* Hai dẫn xuất thường gặp là *ađenin* và *guanin*:



Purin



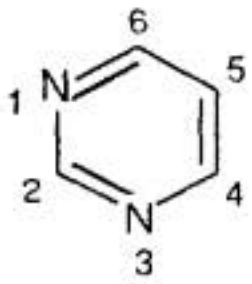
Ađenin



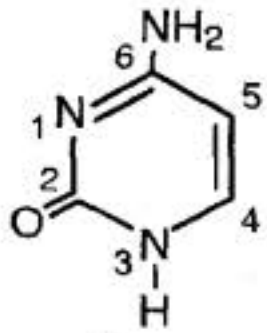
Guanin

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

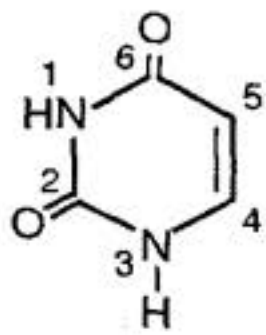
– *Dẫn xuất của pirimiđin* Ba dẫn xuất thường gặp là *xitozin*, *uraxin* và *timin* :



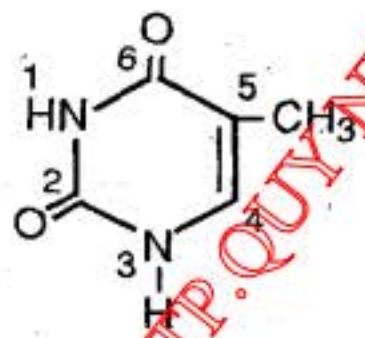
Pirimiđin



Xitozin



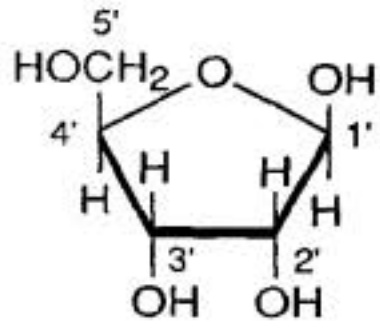
Uraxin



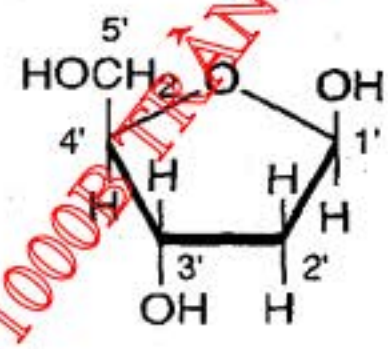
Timin

2. Pentozơ

Pentozơ trong thành phần cấu tạo của axit nuleoic gồm có β–D–ribo furanozơ và β–D–2–đeoxiribofuranozơ (đánh số nguyên tử C có thêm dấu "'" để phân biệt với chữ số ở nguyên tử C của các bazơ nitơ) :



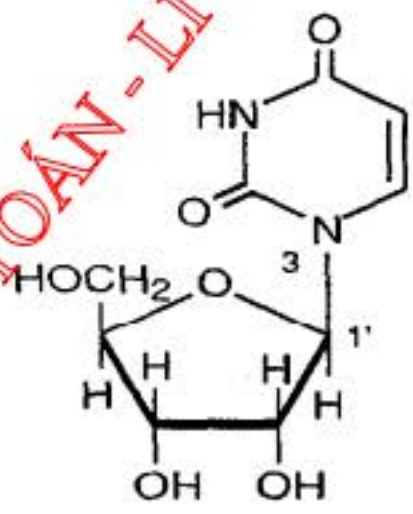
β - D - ribofuranozơ



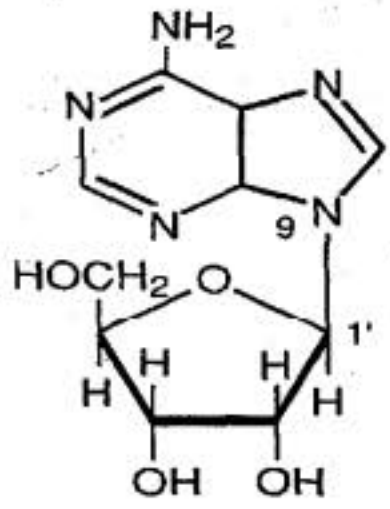
β - D - 2 - đeoxiribofuranozơ

3. Nucleozit

Nucleozit được cấu thành từ gốc bazơ nitơ và gốc pentozơ nhờ liên kết N–glicozit giữa $C_{1'}$ của pentozơ (D–ribozơ hoặc D–2–đeoxiribozơ) với N_3 của bazơ piriđin hoặc N_9 của bazơ purin. Ví dụ :



Uriđin



Ađenozin

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Tên của các nuleozit chứa bazơ *pirimiđin* có tiếp vĩ ngữ *iđin*, tên của các nucleozit chứa bazơ *purin* có tiếp vĩ ngữ *ozin*.

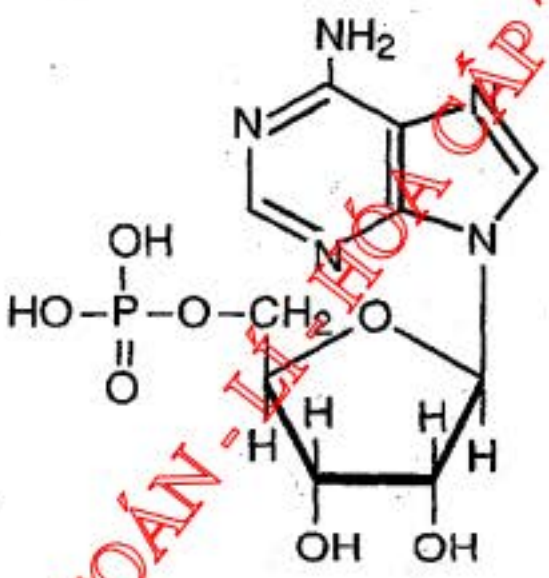
Bảng 17.2

TÊN GỌI CÁC BAZƠ NITƠ VÀ CÁC NUCLEOZIT TƯƠNG ỨNG

Bazơ nitơ và kí hiệu	Ribonucleozit	Đeoxiribonucleozit
Ađenin (A)	Ađenoz*in*	Đeoxiađen*ozin*
Guanin (G)	Guan*ozin*	Đeoxiguan*ozin*
Timin (T)		Đeoxitim*iđin*
Uraxin (U)	Ur*iđin*	
Xitozin (X)	Xit*iđin*	Đeoxixit*iđin*

4. Nucleotit

Nuleotit(*) (nucleozit monophotphat) được cấu thành từ một phân tử axit photphoric và một phân tử nucleozit nhờ liên kết este tạo ra giữa H_3PO_4 với nhóm OH ở $C_{5'}$ hoặc $C_{3'}$ (ít gặp hơn) của pentozơ. Các nucleozit này được gọi là nucleozit – 5' – monophotphat (hoặc 5' – nucleotit) và nucleozit – 3' – monophotphat. Ví dụ :



Ađenozin – 5' – monophotphat (AMP), hay ađenilat

Có thể gọi các nucleotit xuất phát từ tên của nucleozit tương ứng bằng cách thay tiếp vĩ ngữ *ozin* và *in* bằng *ilat*.

(*) Nucleozit có trong thành phần cấu tạo của một số hợp chất (axit nucleic, vitamin...) và còn tồn tại ở trạng thái tự do.

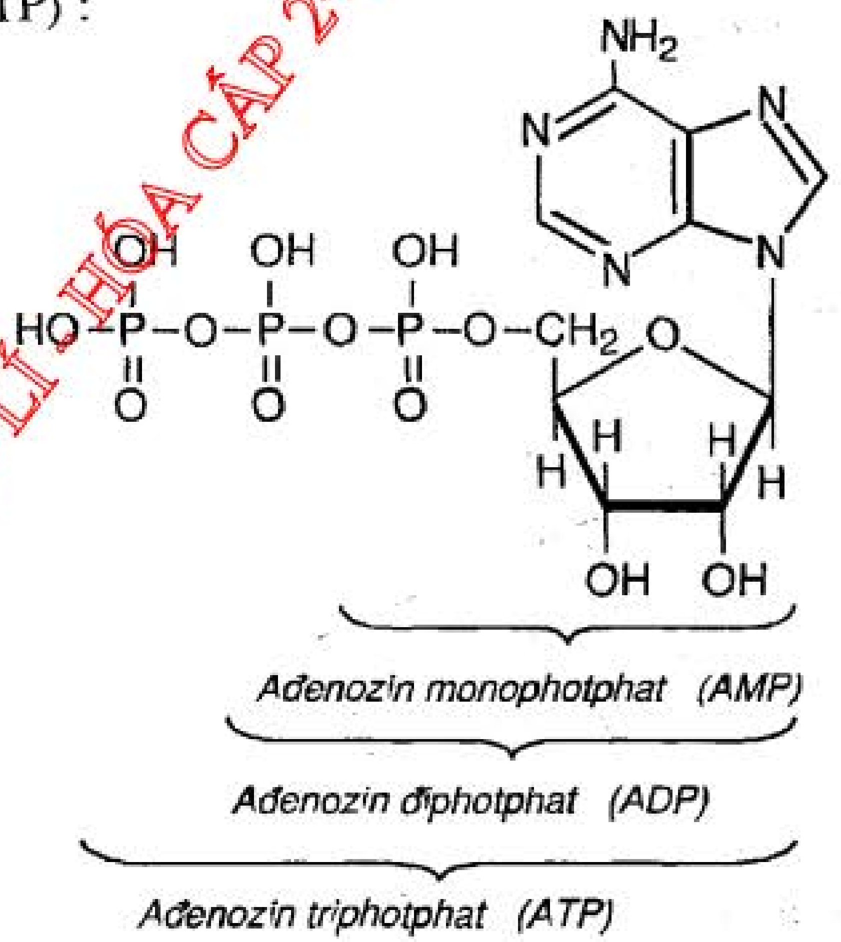
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Bảng 17.3

TÊN CÁC NUCLEOTIT VÀ CÁC KÍ HIỆU

Ribonucleozit	Ribonucleotit (Nucleozit – 5′ – monophophat)	
Ađen*ozin*	Ađen*ilat*	(AMP)
Guan*ozin*	Guan*ilat*	(GMP)
Ur*iđin*	Uriđ*ilat*	(UMP)
Xit*iđin*	Xitiđ*ilat*	(XMP)
Đeoxiribonucleozit	*Đeoxiribonucleotit (Nucleozit – 5′ – monophotphat)*	
Đeoxiađen*ozin*	Đeoxiađen*ilat*	(đ AMP)
Đeoxiguan*ozin*	Đeoxiguan*ilat*	(đ GMP)
Đeoxitim*iđin*	Đeoxitimiđ*ilat*	(đ TMP)
Đeoxixit*iđin*	Đeoxixitiđi*ilat*	(đ XMP)

Phần gốc axit photphoric trong phân tử nucleozit monophotphat có thể liên kết thêm với một hoặc hai phân tử axit photphoric nhờ liên kết anhiđrit, tạo thành nucleozit điphotphat (NDP) và nucleozit triphotphat (NTP). Ví dụ ađenozinđiphotphat (ADP) và ađenozin triphotphat (ATP) :

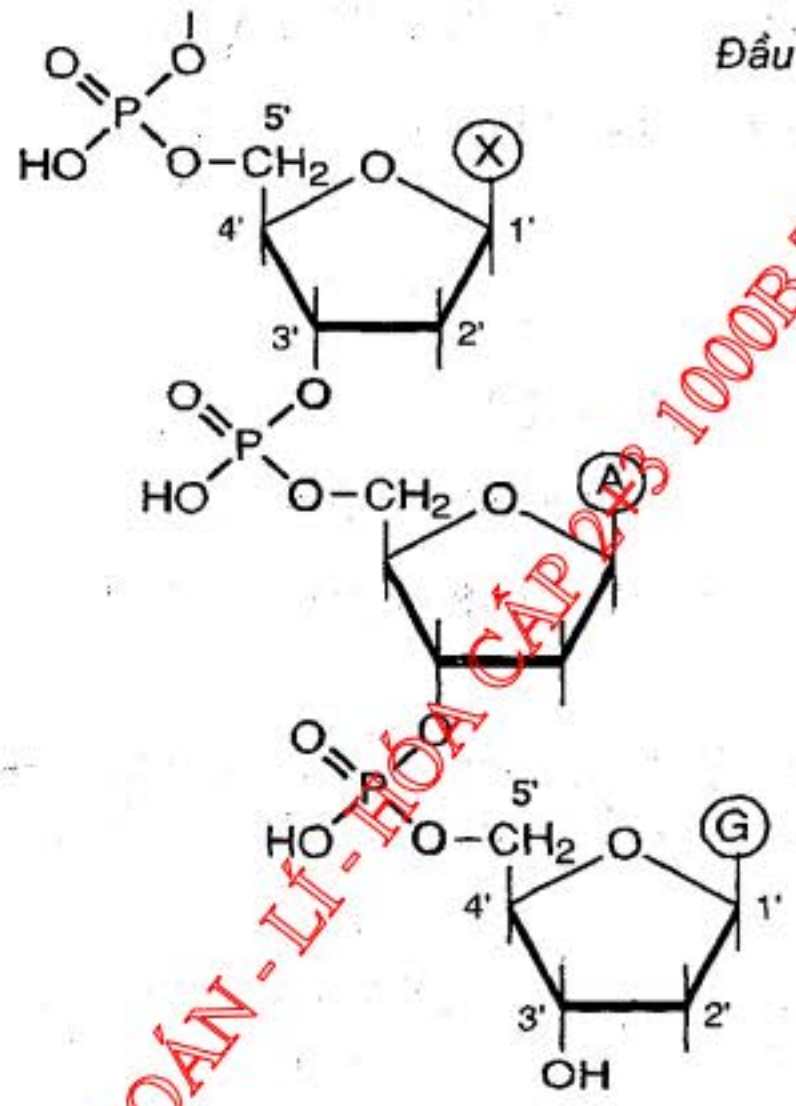


BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Tương tự ađenin, các bazơ nitơ khác cũng tạo thành các NDP và NTP tương ứng. Ví dụ GDP và GTP, XDP và XTP, UDP và UTP. Các NDP và NTP kém bền so với NMP.

II – CẤU TRÚC

Axit nucleic (polinucleotit) do nhiều đơn vị nucleotit kết hợp với nhau nhờ các liên kết photphođieste. Liên kết này được tạo thành từ nhóm – OH trong gốc photphat của một đơn vị nucleotit với nhóm –OH pentozơ (ở $C_{3'}$ hoặc $C_{5'}$) của nucleotit kế tiếp. Ví dụ công thức cấu tạo một đoạn mạch của chuỗi polinuleotit được biểu diễn như sau(*):



(*) *Biểu diễn công thức cấu tạo của một polinuleotit bắt đầu từ đầu 5' và kết thúc ở đầu 3'. Ghi thứ tự các bazơ nitơ trong chuỗi polinucleotit cũng bắt đầu từ đầu 5' đến đầu 3' (tương tự khi ghi thứ tự các aminoaxit trong polipeptit bắt đầu từ đầu N đến đầu C). Trong công thức trên trật tự các bazơ nitơ là XAG (khác với công thức có trật tự GAX, AXG...)*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Do đầu 5' thường có gốc photphat và đầu 3' thường có –OH tự do nên chuỗi polinucleotit có tính phân cực.

Phân biệt hai nhóm axit nucleic : Nhóm axit đeoxiribonucleic (ADN) và nhóm axit ribonucleic (ARN), hai nhóm này khác nhau chủ yếu bởi thành phần pentozơ trong phân tử.

1. Axit đeoxiribonucleic

Axit đeoxiribonucleic (ADN) là poliđeoxiribonucleozit monophotphat, phân tử khối có thể đạt tới hàng chục triệu. Pentozơ trong phân tử ADN là đeoxiribozơ, các bazơ nitơ là ađenin (A), timin (T) , guanin (G) và xitozin (X), (không có U). Sacgap đã phát hiện thấy quy luật về số lượng các gốc bazơ nitơ trong phân tử ADN :

– *Tổng số các gốc A bằng tổng số các gốc T*

$$\Sigma A = \Sigma T$$

– *Tổng số các gốc G bằng tổng số các gốc X*(*)

$$\Sigma G = \Sigma X$$

Từ hai biểu thức trên suy ra : $\Sigma(A + G) = \Sigma(T + X)$

Vậy *trong phân tử ADN tổng số các bazơ purin bằng tổng số các bazơ pirimiđin.*

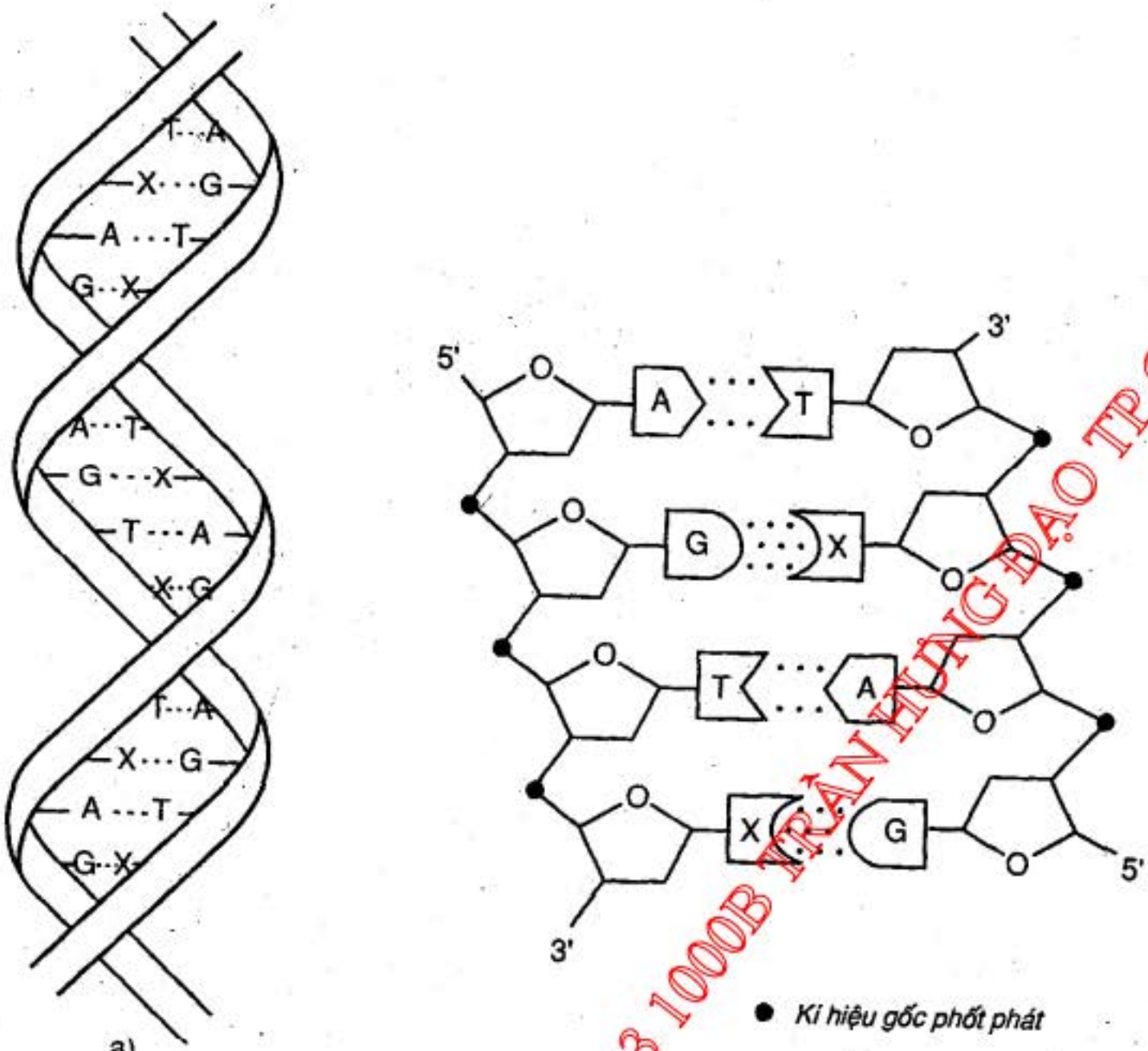
Kết quả nghiên cứu ảnh nhiễu xạ rơnghen của các tinh thể ADN cho thấy phân tử ADN có *cấu trúc xoắn kép* (cấu trúc bậc hai) có những đặc điểm chính sau :

– *Hai chuỗi polinuleotit* có cực trái ngược nhau xoắn gần như song song xung quanh một trục chung (Hình 17.3a).

– Các gốc bazơ quay vào phía trong của xoắn, các gốc photphat và các gốc đeoxiribozơ quay ra phía ngoài (Hình 17.3b).

(*) Suy ra tỉ lệ $\frac{\Sigma A}{\Sigma T} = \frac{\Sigma G}{\Sigma X} = 1$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2&3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Hình 17.3 : a) Cấu trúc xoắn kép của phân tử ADN
b) Liên kết hiđro giữa các cặp bazơ nitơ trong phân tử ADN

– Đường kính của xoắn khoảng 20 A^o, chiều cao của mỗi vòng xoắn là 34 A^o, mỗi vòng xoắn (của một chuỗi) chứa 10 nucleotit.

– Hai chuỗi polinuleotit của ADN gắn với nhau nhờ các liên kết hiđro giữa các cặp bazơ nitơ ở vị trí đối diện nhau theo nguyên tắc cặp đôi nghiêm ngặt : A với T (hai liên kết hiđro), G với X (ba liên kết hiđro) (Hình 17.3b)(*).

(*) Khi biết được trật tự sắp xếp các nucleotit (trên cơ sở trật tự sắp xếp các bazơ nitơ) của một chuỗi polinucleotit có thể thiết lập chính xác trật tự sắp xếp các nucleotit của chuỗi kia : *Trật tự chính xác các nucleotit (cấu trúc bậc một) của chuỗi polinucleotit là yếu tố mang thông tin di truyền.*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

ADN giữ vai trò quan trọng trong việc chuyển giao các đặc tính di truyền.

2. Axit ribonucleic

Axit ribonucleic (ARN) là poliribonuleotit, có phân tử khối từ 2 – 4 triệu. Khác với ADN, thành phần pentozơ trong ARN là ribozơ, còn bazơ nitơ là ađenin (A), xitozin (X), guanin (G) và uraxin (U), không có timin (T). Phân tử ARN chỉ có *một chuỗi polinuclêotit* (trừ ở một số virut), nhưng có chứa các vùng có *cấu trúc xoắn kép*. Trong các vùng xoắn này các bazơ nitơ cũng tạo thành cặp đôi giữa A và U, G và X nhờ liên kết hiđro. Ngoài ra G cũng có thể cặp đôi với U (liên kết giữa G và U kém bền hơn giữa G và X). Như vậy khác với ADN, tỉ lệ các bazơ nitơ trong ARN:

$$\frac{\Sigma A}{\Sigma U} \neq 1 \text{ và } \frac{\Sigma G}{\Sigma X} \neq 1$$

Dựa vào chức năng của từng ARN ta phân chúng thành ba loại :

– *ARN khuôn* (kí hiệu *m* ARN) hay ARN thông tin có chức năng làm khuôn tổng hợp protein.

– *ARN riboxom* (kí hiệu *r* ARN) là thành phần chủ yếu của riboxom, *r* ARN có thể có vai trò cấu trúc trong quá trình tổng hợp protein.

– *ARN vận chuyển* (kí hiệu *t* ARN) giữ vai trò vận chuyển các aminoaxit đã được hoạt hóa đến riboxom để tổng hợp protein. Mỗi aminoaxit được vận chuyển bởi một số *t* ARN.

III – MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA AXIT NUCLEIC

1. Axit nucleic có hoạt tính quang học. Dung dịch axit nuleic có độ nhớt cao.

2. Axit nucleic hấp thụ tia tử ngoại ở vùng bước sóng 250 – 280 nm. Tính chất này được dùng để định lượng và xác định độ tinh khiết của axit nucleic.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

3. Axit nucleic bị biến tính khi đun nóng mạnh dung dịch nước của chúng.

4. Thủy phân axit nucleic trong môi trường axit cho sản phẩm cuối cùng là các bazơ nitơ (dạng muối), pentozơ và axit photphoric.

5. ADN phản ứng với thuốc thử Fucsin cho màu đỏ (phản ứng Feulgen).

BÀI TẬP

17.1. Viết công thức cấu trúc dạng ion của các hợp chất sau trong dung dịch nước ở các pH bằng 2 ; 7 và 12.

a) Leuxin ; b) Axit glutamic ; c) Lysin ; d) Glyxylglyxin ; e) Lisylglyxin

17.2. Viết công thức Fisơ cho các cặp đối quang của :

a) Alanin ; b) Threonin ; c) Axit glutamic ; d) Lysin

Nhóm cacboxyl nào trong phân tử axit glutamic có tính axit lớn hơn ? Nhóm amino nào trong phân tử lysin có tính bazơ lớn hơn ? Giải thích

17.3. L –Alanin và axit L –Glutamic có các giá trị pK_a và pH_I sau :

pK_a : 2,19 ; 2,34 ; 4,25 ; 9,60 ; 9,67

pH_I : 6 ; 3,2

Hãy ghi các giá trị pK_a cho từng nhóm chức và pH_I cho từng chất.

17.4. Hai chất A và B là đồng phân của nhau có cùng công thức phân tử $C_6H_{13}O_2N$ và đều có tính chất lưỡng tính. Cho A, B tác dụng riêng rẽ với HNO_2 thu được C, D tương ứng và đều có công thức phân tử $C_6H_{12}O_3$. Đun nóng với H_2SO_4 đặc, C và D chuyển thành M và N tương ứng có cùng công thức phân tử $C_6H_{10}O_2$. Khi bị oxi hóa C cho axit oxalic và axit isobutiric, còn D cho axit oxalic và etylmetylxeton.

Viết công thức cấu trúc của A, B, C, D, M, N và viết phương trình các phản ứng xảy ra.

17.5. a) Có bao nhiêu tripeptit được tạo ra từ ba aminoaxit khác nhau (tự chọn) ? Viết công thức cấu tạo và gọi tên các tripeptit đó.

b) Làm thế nào để chứng minh có protein trong một số thực phẩm, trong len và tơ tằm. .

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2-3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

17.6. Tơ tằm là loại polime thiên nhiên mà các monome của nó là 4 loại aminoaxit : glyxin, alanin, serin và tyrosin. Glyxin và alanin chiếm 75% số lượng monome và tỉ lệ về số mol của aminoaxit này là 2 : 1. Tỉ lệ về số mol của của serin và tyrosin là 2 : 3.

1 – Tính tỉ lệ % số lượng mol của mỗi amioaxit trong tơ tằm.

2 – Đoạn mạch ngắn nhất thể hiện đầy đủ tỉ lệ trên gồm bao nhiêu đơn vị amioaxit

3 – Có bao nhiêu tetrapeptit gồm cả 4 đơn vị aminoaxit trên ?

17.7. Pentapeptit A được cấu tạo bởi các aminoaxit Ser, Val, Ala, Gly theo tỉ lệ số mol 1 : 2 : 1: 1 tương ứng. Thủy phân A nhờ enzim amino peptiđaza thu được Val và một tetrapeptit, thủy phân A nhờ enzim cacboxipeptiđaza thu được Gly và một tetrapeptit. Thủy phân từng phần A thu được các đipeptit Val – Ala, Val – Ser và Ala – Gly.

Viết công thức cấu tạo của A.

17.8. Thủy phân hoàn toàn 0,5 mol peptit X thu được 1 mol Phe, 0,5 mol Ala, 0,5 mol Asp và 0,5 mol Lys. Cho X phản ứng hoàn toàn với 2,4 – đinitroflobenzen (kí hiệu ArF) sau đó thủy phân sản phẩm thu được Phe, Asp, Lys và Ar – NH – CH (CH_3)COOH. Mặt khác khi thủy phân X nhờ enzim cacboxipeptiđaza thu được Asp và một tetrapeptit Y. Tiếp tục thủy phân Y nhờ enzim cacboxipeptiđaza thu được Lys và tripeptit Z.

1 – Viết công thức cấu tạo và tên của X, Y và Z.

2 – Sắp xếp các aminoaxit nêu trên theo thứ tự giảm dần giá trị pH_I

3 – Viết công thức cấu trúc dạng ion của các aminoaxit nêu trên trong dung dịch nước ở các pH = 2 và 12.

17.9. Hai chuỗi polinucleotit trong phân tử ADN giữ được bên nhau nhờ liên kết hiđro giữa các cặp bazơ nitơ ở vị trí đối diện : A liên kết với T nhờ hai liên kết hiđro, G liên kết với X nhờ ba liên kết hiđro. Hãy viết công thức cấu tạo biểu thị liên kết hiđro giữa các gốc bazơ đó.

17.10. Khi thủy phân axit nucleic M nhờ enzim thấy một số enzim xúc tác cho sự phân cắt liên kết ở nguyên tử $C_{5'}$, tạo ra 5' – photphorylnucleotit N, một số enzim khác lại xúc tác cho sự phân cắt liên kết ở nguyên tử $C_{5'}$, tạo ra 3' – photphorylnucleotit P. Thủy phân N hoặc P trong môi trường kiềm đều thu được một trong số các nucleozit là ađenozin Q chứa gốc ribozơ.

Cho biết M là ADN hay ARN ? Viết công thức cấu tạo của N, P và Q.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Chương 18

VITAMIN - ENZIM - HORMON

§18–1. VITAMIN

I – ĐỊNH NGHĨA, CÁCH GỌI TÊN VÀ PHÂN LOẠI

Vitamin là những chất hữu cơ có bản chất hóa học rất khác nhau, mà chỉ cần một lượng nhỏ trong thức ăn của người và động vật bậc cao cũng đủ đảm bảo sự sinh trưởng và phát triển bình thường của cơ thể.

Vitamin không phải là những đơn vị tạo nên cơ thể, cũng không phải là nguồn năng lượng cho cơ thể, song nếu thiếu vitamin sẽ xuất hiện những bệnh đặc trưng gọi chung là các *bệnh thiếu vitamin*.

Vitamin thường được tổng hợp ở thực vật và vi sinh vật, đặc biệt ở nấm men và ở một số mô động vật. Một số vitamin được tổng hợp cả trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp.

Người ta có thể gọi tên vitamin *theo danh pháp hóa học* một cách hệ thống, song cách này thường cho những tên gọi phức tạp.

Cũng có thể gọi tên *theo tác dụng sinh lí* là chống lại một loại bệnh nào đó, khi ấy phải dùng tiền tố anti– ví dụ antiscobut, antinevrit, ...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Cách gọi tên được chấp nhận dùng rộng rãi hiện nay là *dùng các chữ cái* như A, B, C, D, ... theo trình tự tìm ra vitamin. Khi có nhiều vitamin trong một nhóm, người ta dùng thêm các chỉ số, ví dụ A_1, A_2, B_1, B_2, B_6, D_1, D_2, v.v...

Có thể phân chia các vitamin thành hai loại lớn :

Một là, *các vitamin tan trong chất béo*. Loại này gồm các vitamin A, D, E và K.

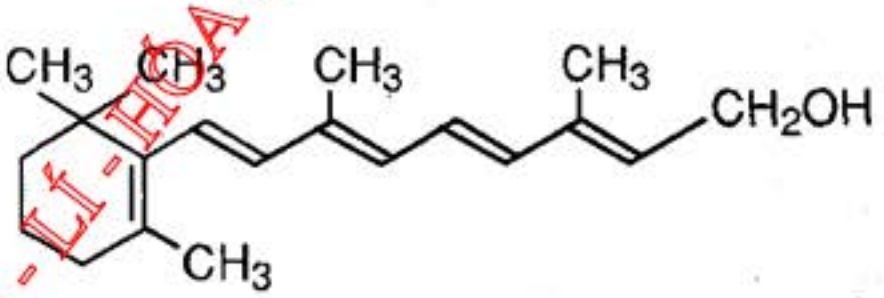
Hai là, *các vitamin tan trong nước*. Đó là hầu hết các vitamin còn lại, bao gồm vitamin C và các vitamin thuộc nhóm B.

Đáng chú ý là vitamin H không thuộc loại nào ở trên vì nó không tan trong chất béo, mà cũng không tan trong nước.

Ngoài các vitamin, người ta còn biết các tiền chất của vitamin hay là "previtamin". Đó là những hợp chất không có hoạt tính sinh học như vitamin, nhưng có cấu tạo gần với vitamin và dễ được chuyển hóa thành vitamin. Ví dụ β–caroten là tiền chất của vitamin A hay previtamin A, ergosterol là tiền chất của vitamin D_2 hay previtamin D_2.

II – VITAMIN TAN ĐƯỢC TRONG CHẤT BÉO

1. Vitamin A hay vitamin A_1 hay retinol



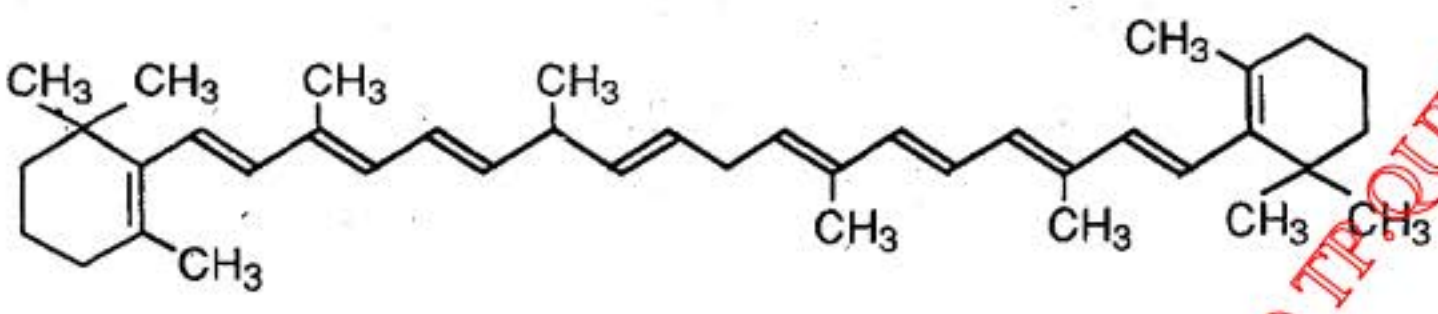
Tên hệ thống (rất ít dùng) là (*toàn E*(*))–3,7–đimetyl–9–(2,6,6–trimetylxiclohexen–1–yl–1)nonatetraen–2,4,6,8–ol–1.

Vitamin A có nhiều trong dầu cá, lòng đỏ trứng, ... Thực vật (cà rốt, đu đủ, bí đỏ, rau ngót...) chứa previtamin A là các caroten.

(*) *toàn E* hay *toàn trans*, theo tiếng Anh *all–trans*, cũng có thể gọi là *politrans*.

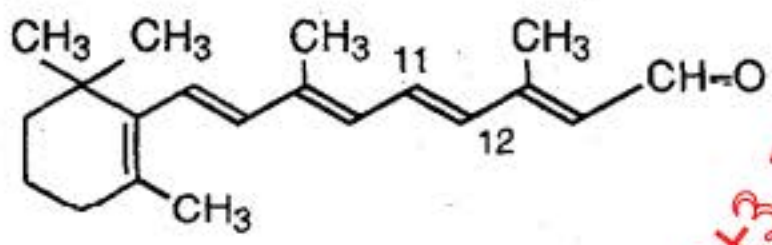
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong số các đồng phân khác nhau của caroten thì β–caroten chiếm tỉ lệ cao nhất trong thiên nhiên và đồng thời cũng là previtamin A cho nhiều vitamin A nhất. Công thức của β–caroten là :

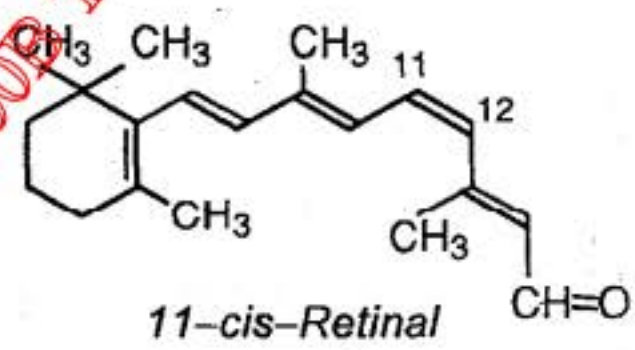


Nhờ tác dụng của enzim carotenaza có trong gan, một phân tử caroten được chuyển hóa thành hai phân tử vitamin A.

Trong cơ thể, nhờ tác dụng của enzim thích hợp (retinol đehiđro –genaza) nhóm $-CH_2OH$ được chuyển hóa thành –CH=O sinh ra (*toàn E*)–retinal hay là *toàn trans*–retinal, anđehit này lại có thể đồng phân hóa thành 11–*cis*–retinal (nếu đánh số theo danh pháp hệ thống thì phải là 4–*cis*) :

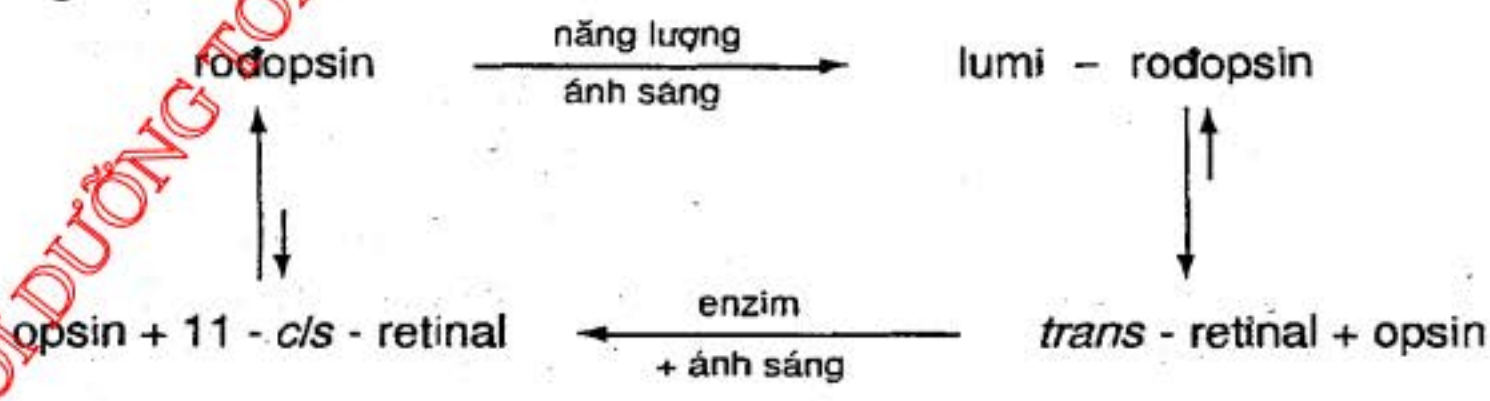


toàn trans–retinal



11–cis–Retinal

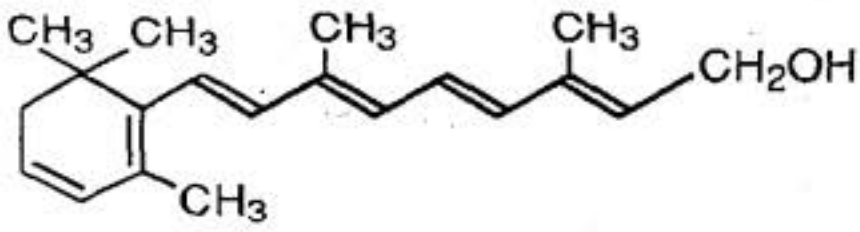
11–*cis*–Retinal kết hợp ở dạng phức với protein opsin tạo nên sắc tố nhạy cảm với ánh sáng (có trong tế bào hình que của mắt người và động vật có vú) gọi là rođopsin. Khi rođopsin hấp thụ ánh sáng, *cis*–retinal lại đồng phân hóa thành *trans*–retinal ở dạng phức với opsin gọi là lumi–rođopsin, phức này kém bền so với đồng phân *cis* và tách ra thành *trans*–retinal và opsin. Chu trình này được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TPQUY NHƠN

Khi cơ thể thiếu vitamin A, niêm mạc bị thoái hóa, giác mạc bị hư hại, mắt bị bệnh quáng gà, khô mắt, thậm chí có thể bị hỏng mắt.

2. Vitamin A_2 hay 3,4–đehiđroretinol



Tên hệ thống (rất ít dùng) của vitamin A_2 là (*toàn E*)–3,7– đimetyl–9–(2,6,6–trimetylxiclohexađien–1,3–yl–1) nonatetraen–2,4,6,8–ol–1.

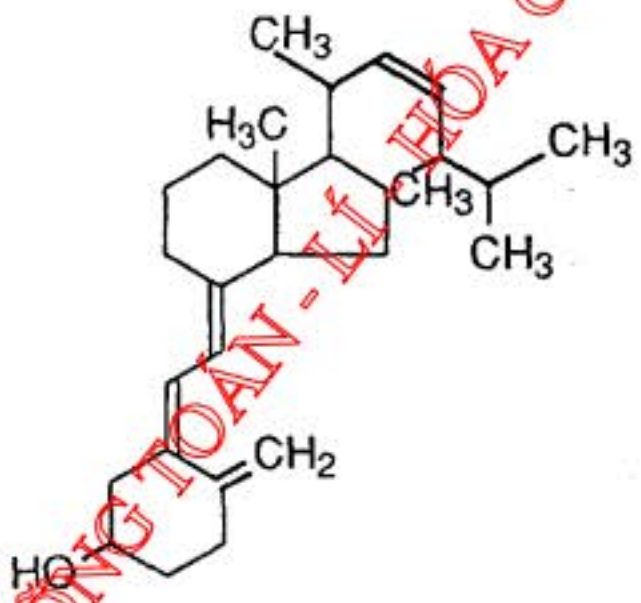
Vitamin A_2 (t_{nc} = 63–65°C) có trong một số dầu cá. Vai trò của nó đối với động vật còn chưa được nghiên cứu nhiều.

3. Vitamin D

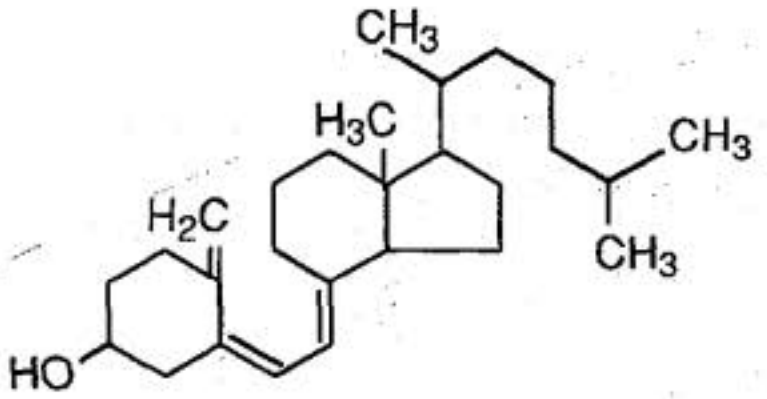
Vitamin D có trong dầu gan cá thu, sữa, lòng đỏ trứng, v.v...

Vitamin D là một nhóm các vitamin dẫn xuất của sterol, bao gồm các vitamin D_1, D_2, D_3, D_4 và D_5. Thực ra vitamin D_1 là hợp chất phân tử của vitamin D_2 và lumisterol.

Các vitamin D sinh ra khi chiếu tia tử ngoại vào các previtamin D tương ứng tức là các sterol tương ứng.

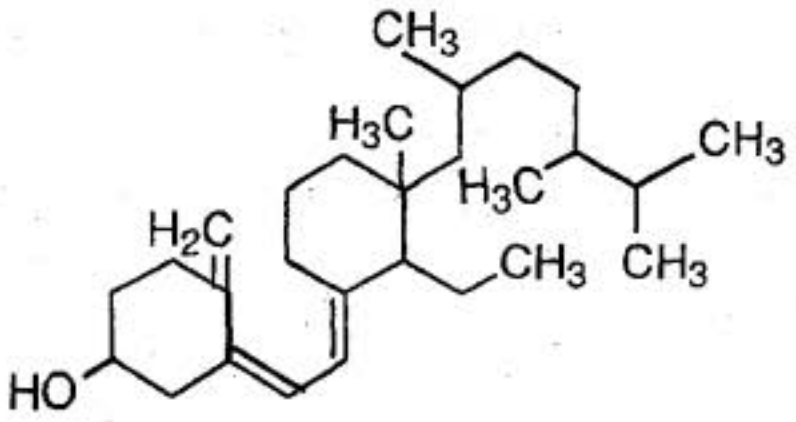


Vitamin D_2
(hay Ergocanxiferol)
Tiền chất : Ergosterol



Vitamin D_3
(hay 5,6–cis–Cholecanxiferol)
Tiền chất : 7–Đehiđrocholesterol

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CHO HS TỪ 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

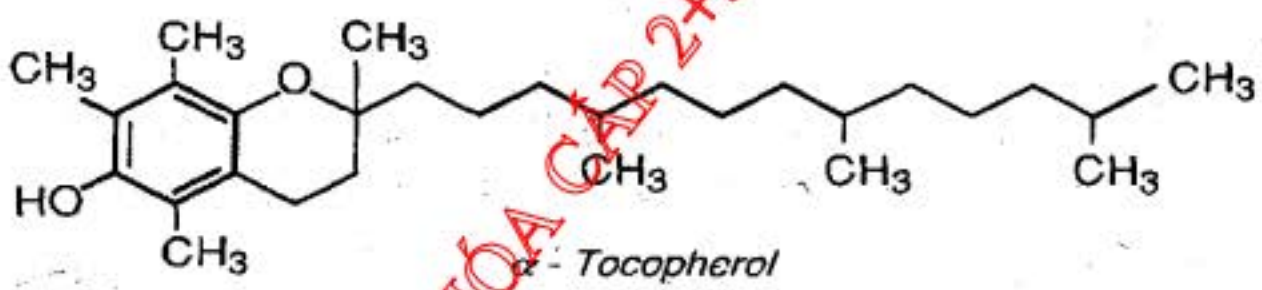


vitamin D_4
(hay 22,23–đihiđro–5,6–cis–ergocanxiferol)
Tiền chất : 22,23–đihiđroergosterol

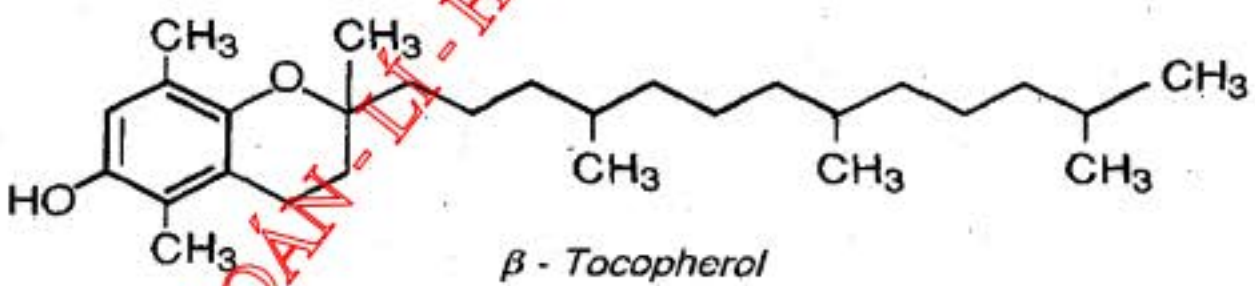
Thiếu hoặc thừa vitamin D đều ảnh hưởng đến nồng độ photpho trong máu. Trẻ em bị thiếu vitamin D (nhất là vitamin D_2 và D_3) sẽ mắc bệnh còi xương.

4. Vitamin E hay tocopherol

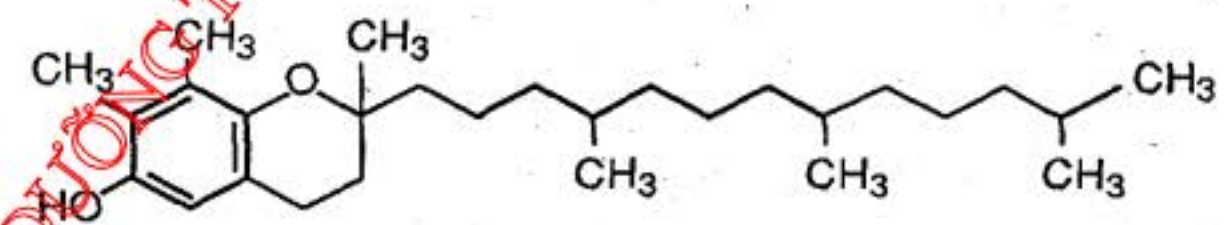
Vitamin E là tên chung của một nhóm gồm 8 hợp chất khác nhau về số lượng và vị trí của các nhóm metyl trong phân tử. Các hợp chất đó có tên chung là tocopherol, trong số đó α–tocopherol có hoạt tính sinh học cao hơn cả (gấp đôi β–tocopherol hoặc γ–tocopherol) :



α - Tocopherol



β - Tocopherol



γ - Tocopherol

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

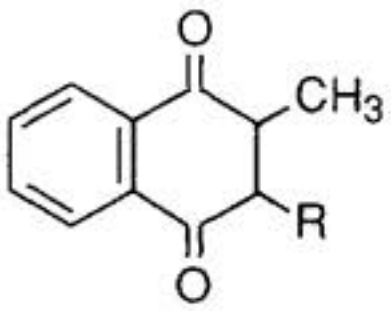
Có thể coi vitamin E như những dẫn xuất của hiđroquinon (benzen–1,4–điol).

Vitamin E có trong rau xà lách, hạt ngũ cốc, dầu thực vật, gan bò, lòng đỏ trứng, v.v...

Vitamin E có tác dụng như những chất chống oxi hóa, do đó bảo vệ các chất dễ bị oxi hóa như vitamin A, axit béo không no, ... Thiếu vitamin E sẽ gây ảnh hưởng đến sự sinh sản.

5. Vitamin K

Vitamin K bao gồm vitamin K_1 và vitamin K_2, chúng đều là những dẫn xuất của naphtoquinon :



vitamin K_1 $R = -CH_2CH \overset{E}{=} \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - [CH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2]_3 - H$

vitamin K_2 $R = -[CH_2-CH \overset{E}{=} \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2]_n - H$

n= 6, 7, 8, 9

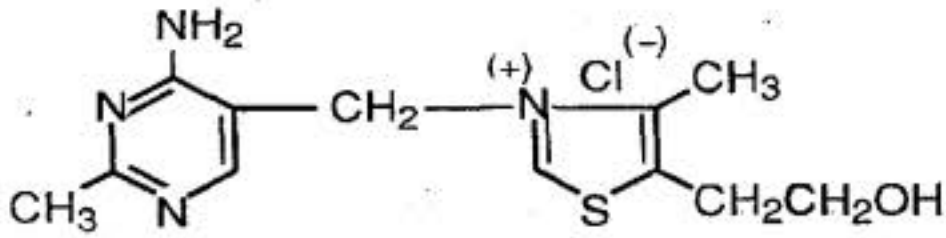
Vitamin K có trong củ linh lăng, bắp cải, rau má, cà chua, lòng đỏ trứng, sữa, thịt bò, v.v...

Vitamin K cần thiết cho quá trình sinh tổng hợp protrombin – một trong những yếu tố làm đông máu. Thiếu vitamin K máu sẽ chậm đông.

III – VITAMIN TAN ĐƯỢC TRONG NƯỚC

1. Vitamin B_1 hay thiamin

Vitamin B_1 là hợp chất chứa đồng thời hai dị vòng là pirimiđin và thiazole :



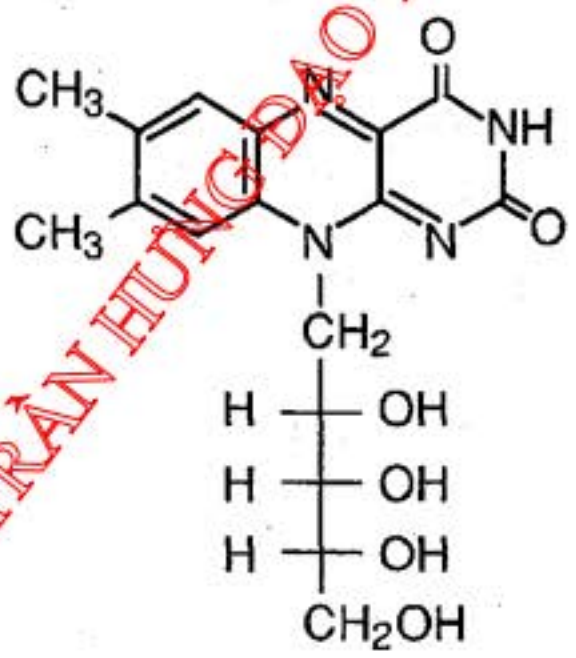
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Vitamin B_1 có nhiều trong cám gạo, nấm men, gan, tim, v.v...

Vitamin B_1 cần cho sự chuyển hóa gluxit, nếu thiếu sẽ dẫn tới sự rối loạn hoạt động của tim và quá trình trao đổi nước dẫn tới bệnh phù thũng.

2. Vitamin B_2 hay riboflavin

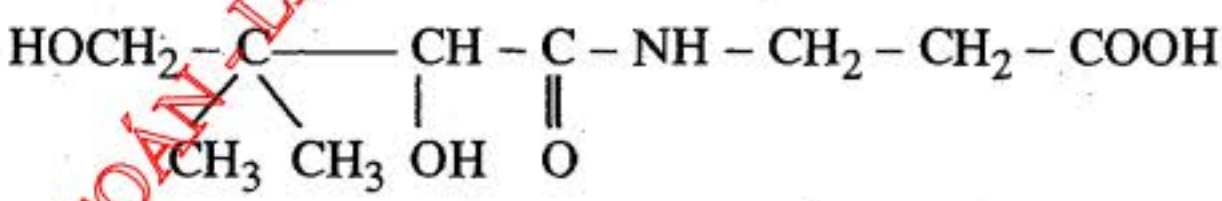
Vitamin B_2 có nhiều trong nấm men, đậu, thịt, sữa, gan, lòng đỏ trứng. Đó là chất rắn màu vàng sáng, tan trong nước và etanol, nhưng không tan trong clorofom và nhiều dung môi hữu cơ khác.



Thiếu vitamin B_2 sẽ ảnh hưởng đến quá trình oxihóa – khử, ảnh hưởng đến quá trình tạo năng lượng cần thiết cho sự sinh trưởng và phát triển của cơ thể.
Thiếu vitamin B_2 cũng có thể sinh ra bệnh lở loét miệng, lưỡi, da...

3. Vitamin B_3 hay axit pantotenic

Vitamin B_3 là một chất lỏng màu vàng nhạt có trong tụy, tim, lưỡi và một số thực vật. Đó là một axit tạp chức có công thức sau :

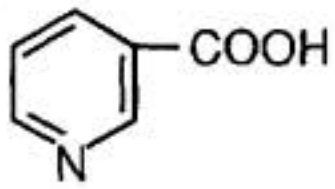


Vitamin B_3 kém bền đối với nhiệt, đối với dung dịch axit và dung dịch bazơ.

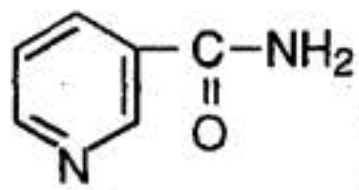
Thiếu vitamin B_3 sẽ sinh ra bệnh suy yếu cơ, ...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

4. Vitamin B_5 hay axit nicotinic và nicotinamit



Axit nicotinic



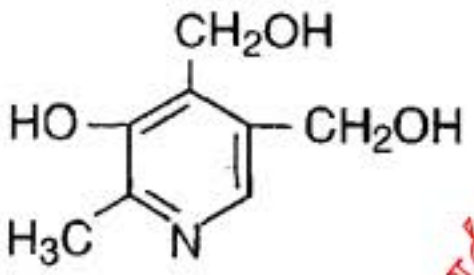
Nicotinamit

Cả hai chất đều là những tinh thể màu trắng và đều có tác dụng ngăn ngừa bệnh pelagra (vì thế còn có tên là vitamin PP, xuất phát từ *pellagra preventing*).

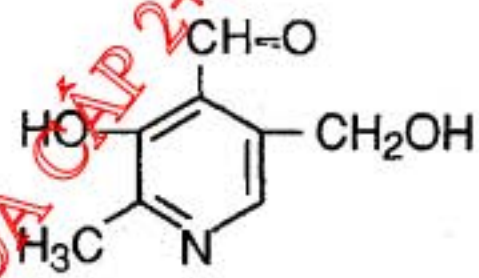
Khi cơ thể thiếu vitamin này có thể màng nhày dạ dày và ruột bị sưng, da bị sần sùi, ...

5. Vitamin B_6

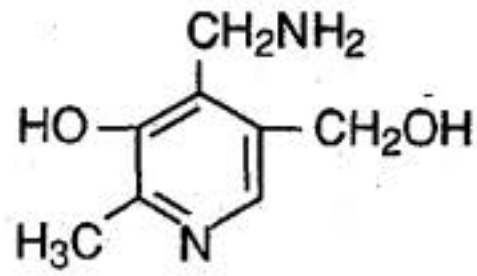
Vitamin B_6 gồm ba dạng có thể chuyển hóa lẫn nhau ; đó là piriđoxin, piriđoxal và piriđoxamin, cả ba đều là những dẫn xuất ở vị trí 4 của 3–hiđroxi–5–(hiđroximetyl)–8–metylpiriđin :



Piriđoxin



Piriđoxal



Piriđoxamin

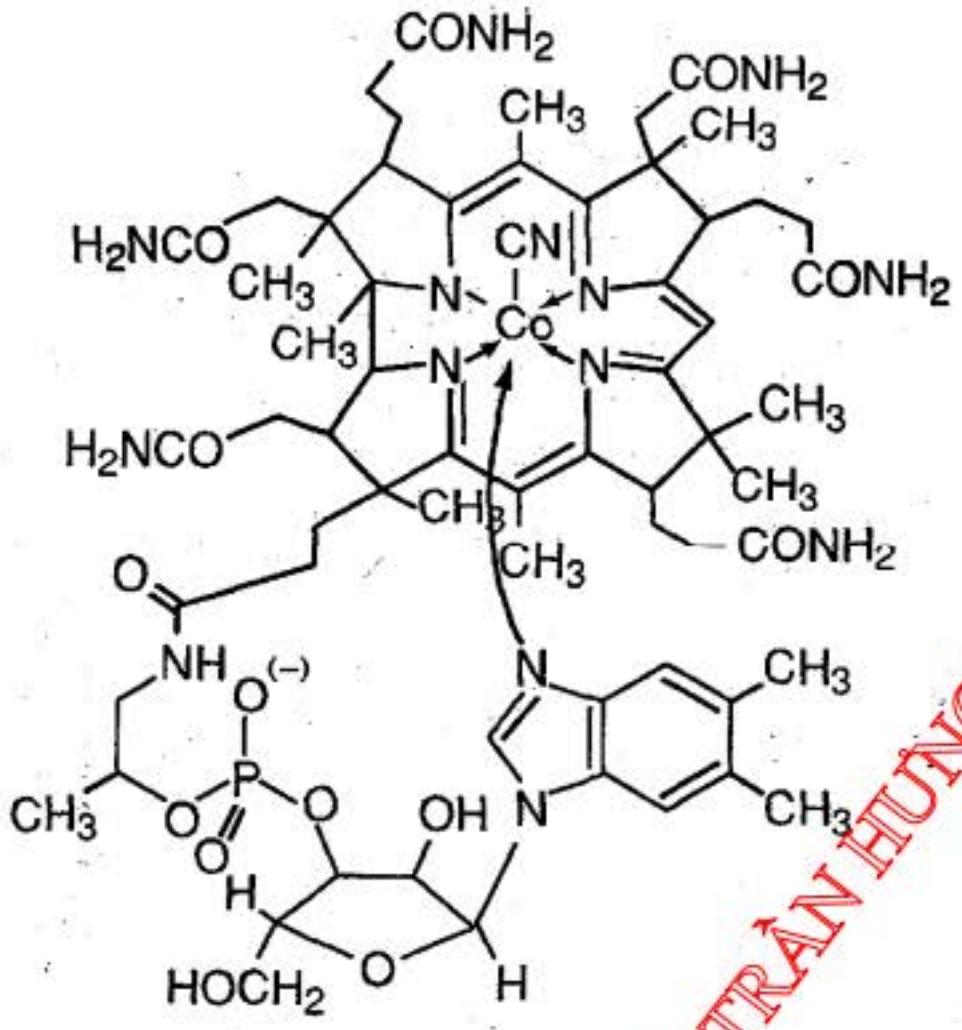
Vitamin B_6 có nhiều trong nấm men bia, cám gạo, đậu, thịt bò, cá, v.v...

Nếu thiếu vitamin B_6 có thể sẽ mắc một số bệnh về thần kinh, sụt cân, rụng tóc, v.v...

6. Vitamin B_{12} hay xianocobanamin

Vitamin B_{12} là hợp chất hữu cơ có cấu tạo rất phức tạp :

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3
+3100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

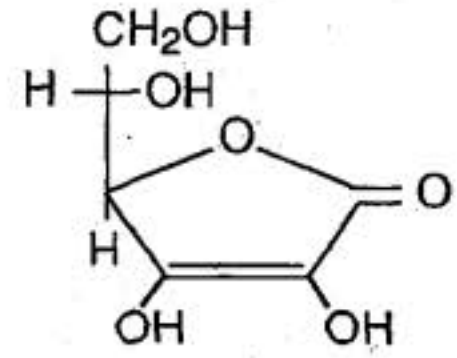


Vitamin B_{12} có trong các mô động vật, nó được tổng hợp sinh học nhờ một số vi sinh vật và cũng được tổng hợp hóa học trong phòng thí nghiệm.

Thiếu vitamin B_{12} sẽ sinh ra bệnh thiếu máu.

7. Vitamin C hay axit ascobic

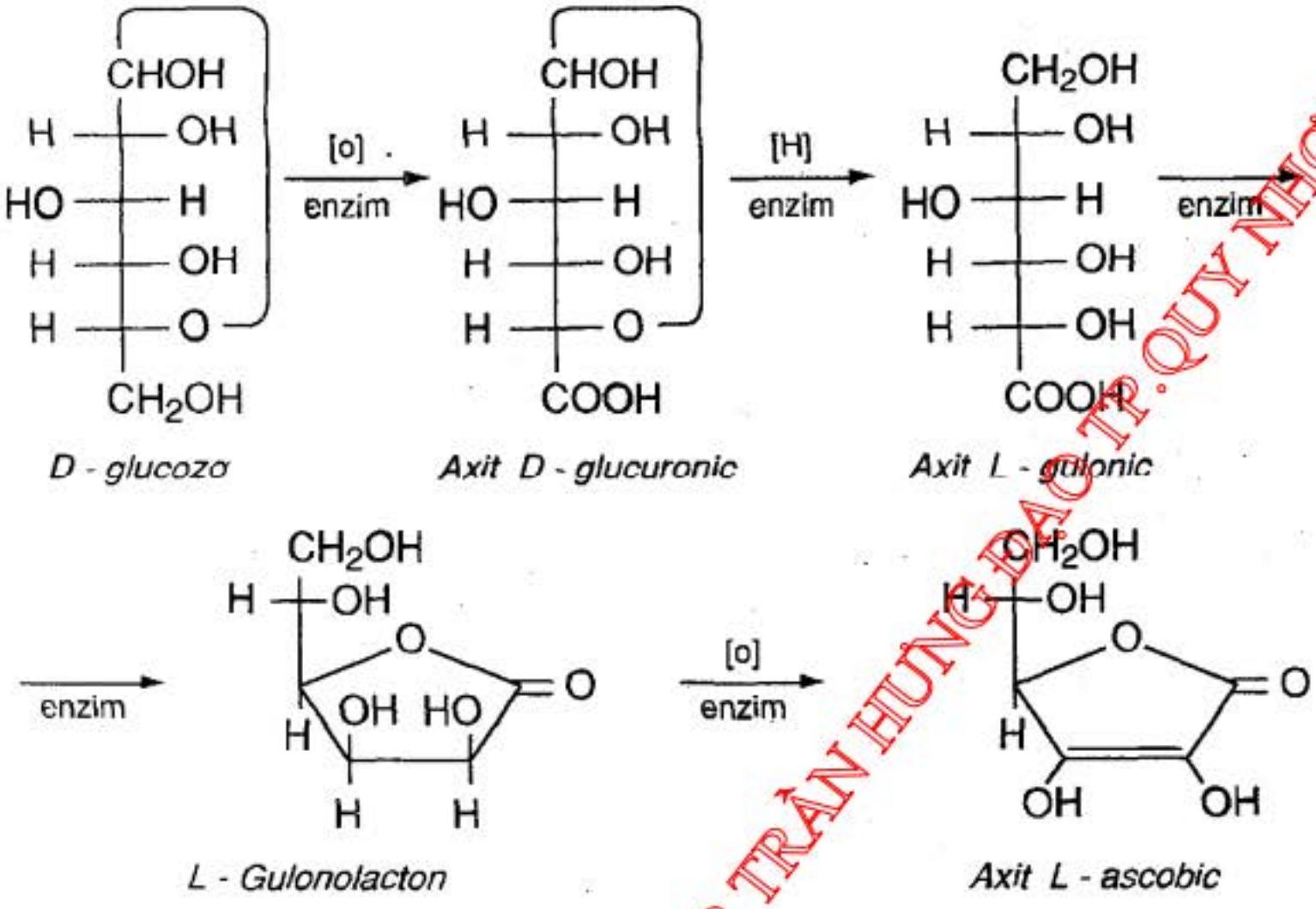
Vitamin C hay axit ascobic là một enđiol–lacton có công thức cấu tạo như ở bên.



Axit ascobic có nhiều trong rau quả tươi, đặc biệt trong cam, chanh, v.v.... Cơ thể người không có khả năng tổng hợp axit ascobic (tuy có thể tổng hợp trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp).

Các cơ thể sống khác tổng hợp vitamin C từ D–glucozơ nhờ tác dụng của enzim theo sơ đồ sau :

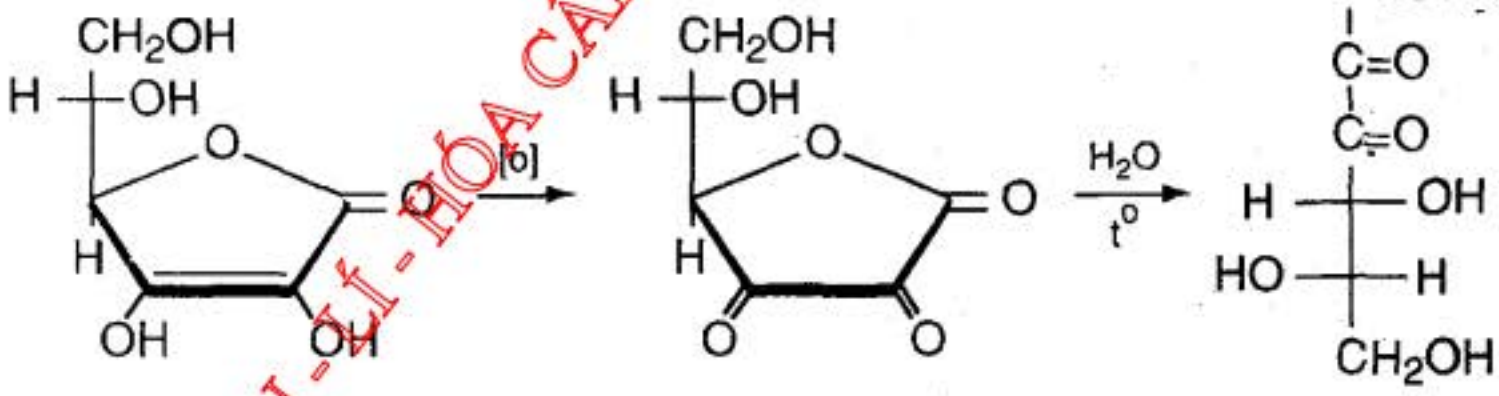
BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



D - glucoza — *Axit D - glucuronic* — *Axit L - gulonic*

L - Gulonolacton — *Axit L - ascobic*

Axit L–ascobic là hợp chất kém bền, dễ bị oxi hóa thành axit L–đehiđroascobic vẫn còn hoạt tính sinh học như của vitamin ; nhưng khi axit này bị thủy phân – mở vòng thì hoạt tính không còn nữa :



Axit L–ascobic — *Axit L–đehiđroascobic (có hoạt tính vitamin C)* — *Axit L–đixetoglonic (không còn hoạt tính vitamin C)*

Khi cơ thể người thiếu vitamin C có thể sinh bệnh scobut (chảy máu lợi, dưới da, các nội quan, ...) và giảm khả năng đề kháng đối với sự thay đổi môi trường và các bệnh nhiễm trùng.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

§18–2. ENZIM

I – ĐỊNH NGHĨA VÀ DANH PHÁP ENZIM

Enzim là những chất, hầu hết là protein, có khả năng xúc tác đặc hiệu cho các quá trình hóa học. Đó là những *chất xúc tác sinh học*.

Enzim có trong mọi tế bào sống. Cho đến nay người ta đã biết hơn 3500 enzim, mà một số đã được kết tinh.

Tên gọi có hệ thống của enzim được hình thành bằng cách thêm hậu tố *–aza* vào tên của phản ứng mà enzim làm xúc tác, hoặc vào tên của *cơ chất* (chất chịu tác dụng xúc tác của enzim) hoặc vào tổ hợp cả tên cơ chất lẫn tên phản ứng. Ví dụ amilaza là enzim tác dụng lên tinh bột (amylum) ; proteinaza tác dụng lên protein ; fumaraza xúc tác cho quá trình chuyển hóa axit fumaric ; ureaza tác dụng lên ure ; oxiđo–reduđaza xúc tác cho quá trình oxi hóa – khử ; peptit–hiđrolaza xúc tác cho sự thủy phân peptit ; tirosin–đecacboxylaza xúc tác cho phản ứng đecacboxyl hóa tirosin, v.v...

Ngoài các tên gọi hệ thống như trên, người ta vẫn còn dùng một số tên thường của enzim như : pepsin, tripsin, chimotripsin, v.v...

II – PHÂN LOẠI ENZIM

Hiệp hội Hóa sinh học quốc tế (IUB) đã căn cứ vào tính đặc hiệu phản ứng của enzim mà phân chia chúng thành 6 loại lớn, mỗi loại đó có thể bao gồm một số nhóm.

1. Oxiđo – ređuctaza

Đây là loại enzim xúc tác cho các quá trình oxihóa – khử, gồm hơn hai trăm enzim, chúng được chia thành các nhóm chủ yếu sau đây :

*a) **Đehiđrogenaza :*** xúc tác cho phản ứng tách hiđro từ cơ chất. Tiêu biểu cho nhóm enzim này là :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Ancol đehiđrogenaza xúc tác cho phản ứng chuyển hóa ancol thành anđehit hoặc xeton, chẳng hạn như chuyển etanol thành etanal.

– Glutamic dehiđrogenaza xúc tác cho quá trình chuyển hóa axit glutamic thành axit α–xetoglutaric.

b) Oxigenaza : xúc tác cho phản ứng oxi hóa, trong đó nguyên tử oxi tác dụng vào cơ chất sinh ra nhóm OH hoặc nhóm COOH. Ví dụ :

– Triptophan 2,3–dioxigenaza xúc tác cho phản ứng mở vòng năm cạnh của triptophan.

– Phenylalanin 4–monooxigenaza xúc tác cho phản ứng chuyển hóa phenylalanin thành tyrosin.

c) Peroxiđaza : xúc tác cho phản ứng oxihóa chất hữu cơ bằng H_2O_2, nhờ vậy enzim này có tác dụng giải độc do H_2O_2 vì nó chuyển được H_2O_2 thành H_2O.

2. Transferaza

Loại này bao gồm các enzim xúc tác cho sự chuyển dịch một nhóm nguyên tử từ cơ chất này sang cơ chất khác :

$$S - G + S' \longrightarrow S' - G + S$$

Ở đây S và S' là những cơ chất, G là nhóm được chuyển dịch.

Tiêu biểu cho các enzim này là :

a) Axyl transferaza xúc tác cho sự chuyển dịch nhóm axyl.

Ví dụ :

$$\text{Axetyl–CoA} + \text{cholin} \longrightarrow \text{CoA} + \text{O–axetylcholin}$$

b) Glicozyltransferaza xúc tác cho sự chuyển dịch nhóm glicozyl.

c) Photphotransferaza làm chuyển dịch nhóm chứa photpho.

Ví dụ :

$$\text{ATP} + \text{D–hexozơ} \longrightarrow \text{ADP} + \text{D–hexozơ 6–photphat}$$

ATP : axit ađenosintriphotphoric, ADP : axit ađenosinđiphotphoric.

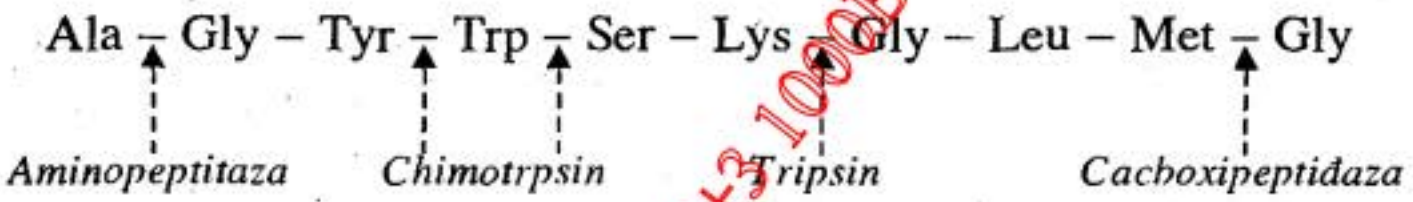
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

3. Hiđrolaza

Hiđrolaza xúc tác cho sự thủy phân este, peptit, glicozit, anhiđrit axit, v.v... Những hiđrolaza quan trọng đối với quá trình tiêu hóa gồm có amilaza, peptit hiđrolaza, lipaza, ...

a) Amilaza xúc tác cho phản ứng thủy phân tinh bột, glicogen, ... Có 3 loại amilaza : α–amilaza, β–amilaza và glucoamilaza.

b) Peptit hiđrolaza xúc tác cho phản ứng thủy phân peptit thành các peptit thấp. Các peptit hiđrolaza có tác dụng rất đặc hiệu : mỗi enzim xúc tác cho sự phân cắt một số liên kết peptit nhất định. Ví đụ : tripsin xúc tác cho sự phân cắt liên kết ở sau Lys hoặc Arg, chimotripsin xúc tác cho sự thủy phân liên kết ở sau Phe, Tyr và Trp. Có một số enzim lại chỉ xúc tác cho liên kết peptit ở 2 đầu của chuỗi peptit, cụ thể là cacboxipeptiđaza phân cắt liên kết peptit ở đầu C để giải phóng aminoaxit ở đầu này, trong khi đó aminopeptiđaza lại chỉ phân giải liên kết peptit ở đầu N. Ví dụ :



c) Lipaza xúc tác cho sự thủy phân triaxylglixerol (triglixerit) tạo thành glixerol và axit béo tự do. Phản ứng này diễn ra lần lượt theo từng nhóm –COO–.

4. Liaza

Liaza xúc tác cho quá trình tách loại các nhóm nguyên tử ra khỏi cơ chất. Ví dụ :

$$CH_3–CO–COOH \xrightarrow{\text{piruvat decacboxylaza}} CH_3CH=O + CO_2$$

$$HOOC–CH_2–CH(NH_2)–COOH \xrightarrow{\text{amoniac liaza}} HOOC–CH=CH–COOH + NH_3$$

$$HOOC–CH_2–CH(OH)–COOH \xrightarrow{\text{fumaraza}} HOOC–CH=CH–COOH + H_2O$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

5. Isomeraza

Loại enzim này xúc tác cho sự chuyển hóa giữa các chất đồng phân, bao gồm đồng phân vị trí, đồng phân hình học và đồng phân quang học.

Sau đây là một số nhóm tiêu biểu :

a) Enzim xúc tác cho sự chuyển hóa giữa anđozơ và xetozơ.

Ví dụ :

$$\text{D–Glucozơ–6–photphat} \xrightarrow[\text{–isomeraza}]{\text{D–glucozơ–6–photphat–}} \text{D–Fruđozơ–6– photphat}$$

b) *cis–trans*–Isomeraza. Ví dụ :

$$\textit{toàn trans}\text{–Retinen} \xrightarrow{\text{Retinen isomerazec}} \textit{11 cis}\text{–Retinen}$$

c) Epimeraza xúc tác cho sự chuyển hóa các epime của nhau.

Ví dụ : D–galactozơ là đồng phân cấu hình ở C_4 của D–glucozơ có thể được chuyển hóa thành D–glucozơ nhờ tác dụng của glucozơ–4–epimeraza.

6. Ligaza hay là sintetaza

Loại enzim này xúc tác cho quá trình tổng hợp trong đó liên kết pirophotphat trong ATP bị đứt ra và hình thành liên kết giữa hai phân tử như C–O, C–S, C–N và C–C. Ví dụ : piruvat cacboxylaza xúc tác cho phản ứng cacboxyl hóa axit piruvic tạo thành axit oxaloaxetic, glutamin sintetaza xúc tác cho phản ứng chuyển hóa axit glutamic và amoniac thành glutamin.

III – TÁC DỤNG XÚC TÁC CỦA ENZIM

Nhờ có enzim mà ở nhiệt độ và áp suất trong cơ thể sống có thể xảy ra vô vàn phản ứng hóa học. Rất nhiều quá trình như vậy chưa thể thực hiện được bằng con đường hóa học thuần túy không có sự tham gia của enzim ; một số quá trình khác chỉ có thể xảy ra trong những điều kiện khắc nghiệt.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Tác dụng xúc tác của enzim căn bản là ở chỗ *enzim (*kí hiệu *E)* tạo thành *phức chất SE* với *cơ chất* hay là *chất phản ứng* (kí hiệu *S*), sau đó phức chất SE chuyển hóa thành *sản phẩm (P)* và tái tạo enzim :

$$E + S \underset{K_{-1}}{\overset{K_{+1}}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{K_{+2}} E + P$$

Các hằng số tốc độ của ba giai đoạn trên có thể được tổ hợp thành một hằng số K_m (gọi là hằng số Michaelis) :

$$K_m = \frac{K_{+2} \cdot K_{-1}}{K_{+1}}$$

Nhờ có sự tạo thành phức chất ES, năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng nhờ chất xúc tác enzim giảm đi nhiều, ngay cả so với khi dùng chất xúc tác hóa học. Chẳng hạn như E_a của phản ứng phân hủy H_2O_2 thành H_2O và O_2 khi không có chất xúc tác là 75,6 kJ/mol, khi có Pt làm chất xúc tác là 49,1 kJ/mol, còn khi có mặt enzim catalaza chỉ là 23,1kJ/mol.

Chính vì vậy tốc độ của các phản ứng khi có chất xúc tác enzim thích hợp là rất lớn.

Các enzim có thể tạo thành phức chất với cơ chất là nhờ có các *trung tâm hoạt động* của enzim. Các trung tâm này chỉ chiếm một tỉ lệ thể tích rất nhỏ trong phân tử enzim nhưng chúng có cấu trúc không gian nhất định và có thể tương tác với cơ chất để tạo thành phức chất ES nhờ nhiều loại tương tác khác nhau như : sự hút nhau giữa các nhóm tích điện, sự tạo thành liên kết hiđro, tương tác giữa các nhóm phân cực, tương tác Van đeVan, v.v...

Hoạt động xúc tác của enzim có tính đặc hiệu rất cao. Người ta phân biệt các mức độ đặc hiệu khác nhau :

– *Đặc hiệu tuyệt đối* : mỗi enzim chỉ có khả năng xúc tác cho sự chuyển hóa của một chất nhất định. Ví dụ enzim ureaza chỉ xúc tác cho sự thủy phân ure :

BỒI DƯỠNG TOÁN VÀ HÓA CẤP 2,3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

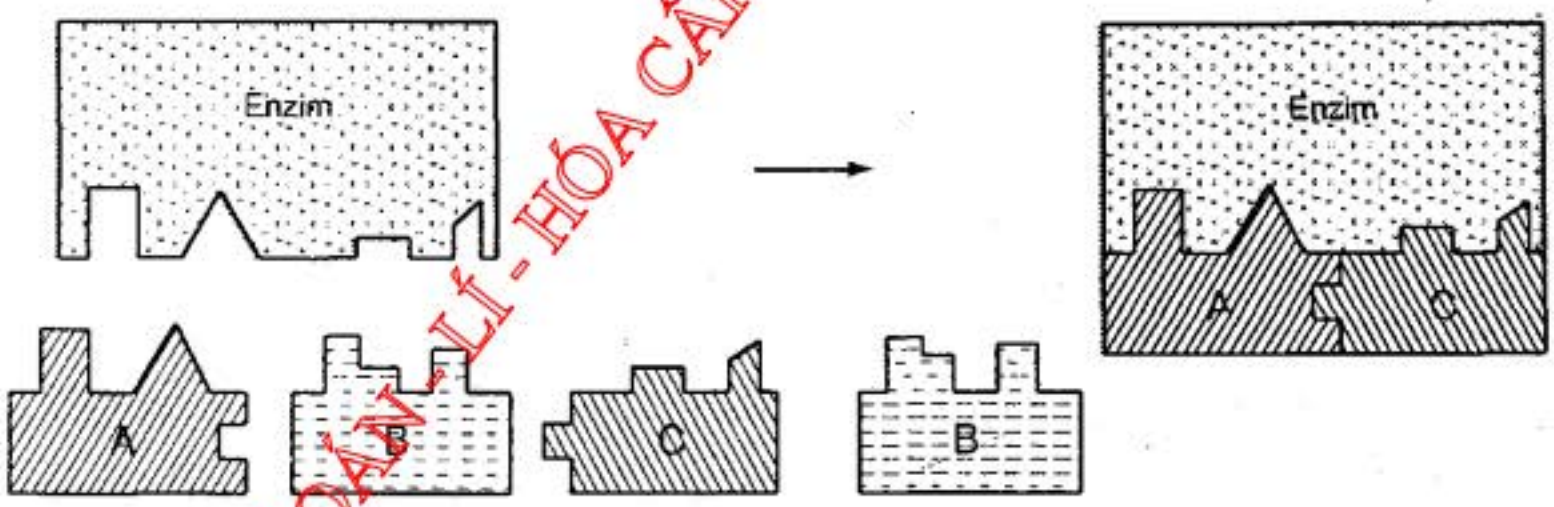
$$O{=}C(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3$$

– *Đặc hiệu nhóm tuyệt đối :* mỗi enzim chỉ xúc tác cho phản ứng của một nhóm hợp chất với đặc điểm cấu trúc nhất định. Chẳng hạn α–glucoziđaza chỉ xúc tác cho phản ứng thủy phân liên kết glicozit được hình thành từ nhóm OH hemiaxetal (hay semiaxetal) của α–D–glucozơ với nhóm OH của một monosaccarit khác.

– *Đặc hiệu nhóm tương đối :* enzim có thể xúc tác cho một loại phản ứng mà không đòi hỏi gì đặc biệt về cấu tạo của những nhóm ở gần liên kết tham gia phản ứng. Chẳng hạn lipaza có thể xúc tác cho phản ứng thủy phân lipit.

Nguyên nhân tính đặc hiệu của enzim là ở chỗ trong quá trình hình thành phức chất ES, giữa enzim và cơ chất có *sự tương ứng rất chặt chẽ về cấu trúc*.

Theo quan niệm "ổ khóa và thìa khóa" (E. Fischer, 1890) thì enzim là những phân tử protein có cấu trúc hình học nhất định rất tương ứng với cấu trúc của phân tử cơ chất làm cho chúng có thể "khớp" vào nhau (xem hình 18.1) tương tự như một ổ khóa với thìa khóa thích hợp.

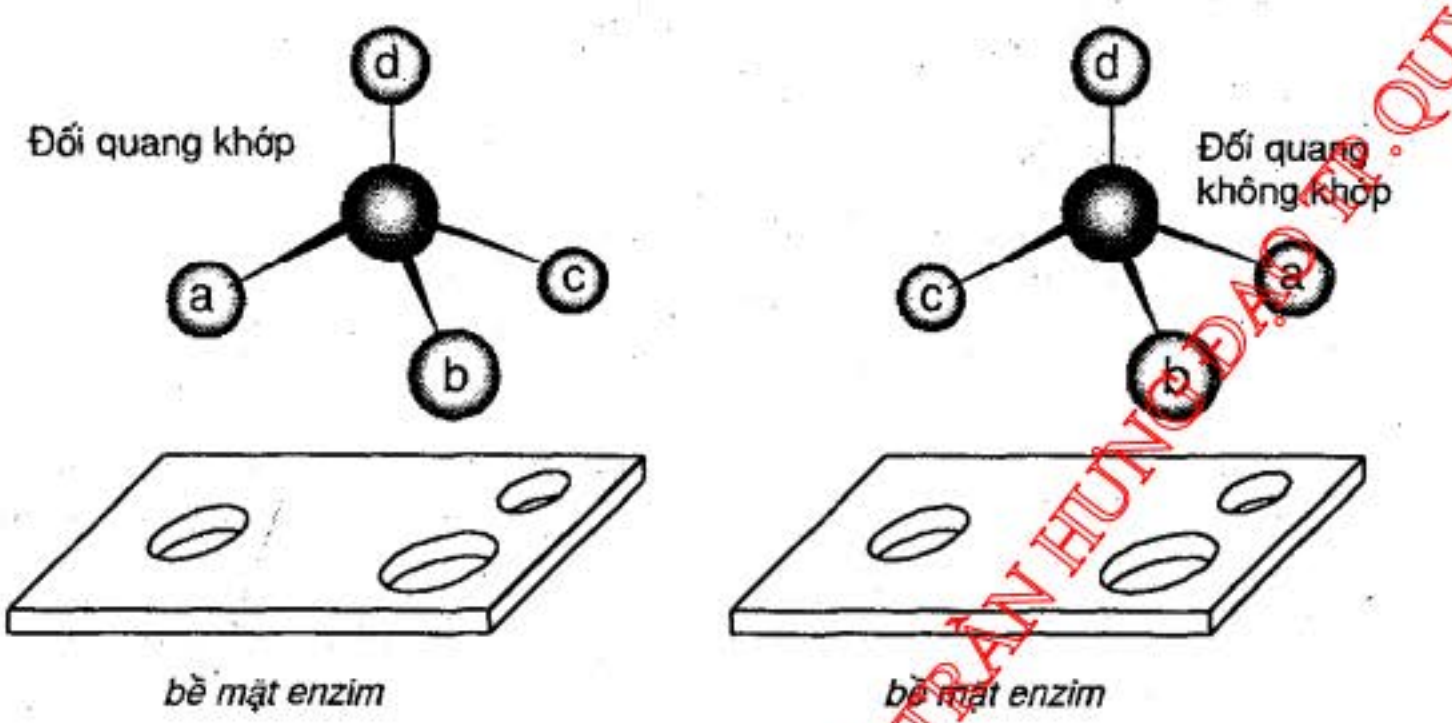


Hình 18.1. Sơ đồ minh họa sự tương ứng về cấu trúc giữa enzim và cơ chất.

Hoạt động của đa số enzim có *tính đặc hiệu lập thể* rất rõ rệt, nghĩa là chỉ tác động đến một đồng phân lập thể nhất định nào đó. Ví dụ lactic đehiđrogenaza chỉ xúc tác cho phản ứng đehiđro hóa

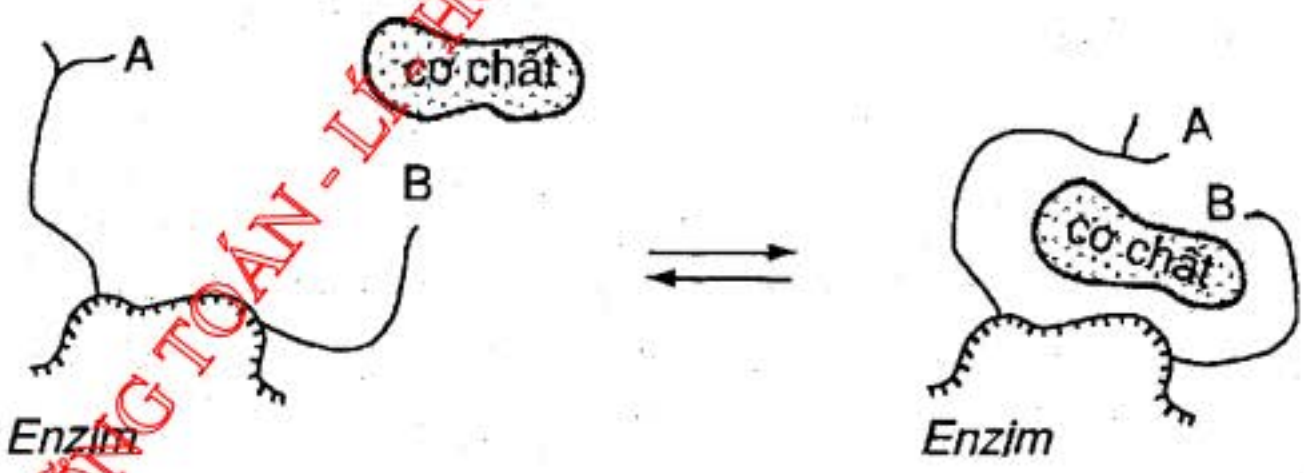
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

axit L–lactic mà không có hiệu lực đối với axit D – lactic. Điều này cũng có thể giải thích bằng quan niệm "ổ khóa và thìa khóa" qua hình 18.2.



Hình 18.2. Sự tương ứng và sự không tương ứng lập thể giữa enzim và cơ chất.

Theo quan niệm "khớp cảm ứng" (Koshland, 1966), cấu trúc không gian của enzim không hoàn toàn cứng nhắc. Trái lại, sự có mặt của cơ chất có thể gây nên sự biến đổi về cấu dạng của enzim để tạo nên sự thích ứng cần thiết (xem hình 18.3).



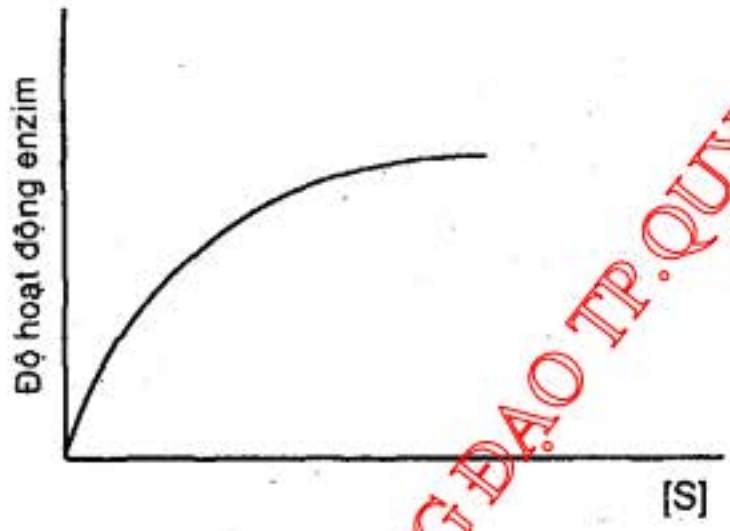
Hình 18.3. Sơ đồ minh họa quan niệm "khớp cảm ứng".

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CHẤT 23 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

IV – NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ HOẠT ĐỘNG XÚC TÁC CỦA ENZIM

1. Nồng độ cơ chất

Trong những trường hợp đơn giản và phổ biến, độ hoạt động xúc tác của enzim tăng theo nồng độ cơ chất theo một đường cong như ở hình 18.4.



Hình 18.4. Ảnh hưởng của nồng độ cơ chất đến độ hoạt động của enzim.

2. Nồng độ enzim

Tăng nồng độ enzim nói chung cũng làm tăng tốc độ của phản ứng : $v = k[E]$

Nếu có dư cơ chất, khi tăng nồng độ enzim lên gấp đôi thì cũng tăng tốc độ phản ứng khoảng 2 lần. Có trường hợp khi nồng độ enzim quá lớn thì tốc độ chỉ tăng chậm.

3. Chất ức chế hay là kìm hãm

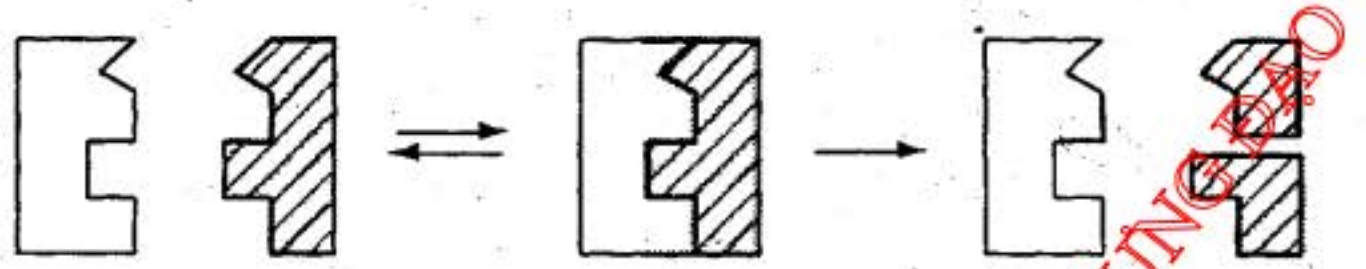
Có những chất tham gia tương tác với enzim không giống như cơ chất (xem hình 18.5). Chúng kìm hãm quá trình xúc tác bởi enzim, và được gọi là những *chất ức chế* hay là *chất kìm hãm* (kí hiệu I).

Người ta phân biệt hai loại ức chế :

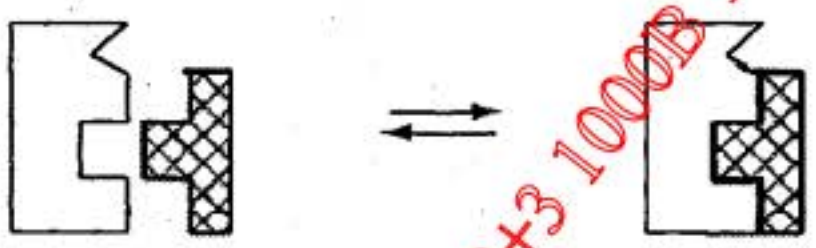
a) Ức chế cạnh tranh : Chất ức chế có cấu trúc tương tự cơ chất, do đó kết hợp vào trung tâm hoạt động dành cho cơ chất và chiếm chỗ của cơ chất. Ví dụ enzim sucxinođehiđrogenaza có tác dụng chuyển hóa axit sucxinic $HOOC–CH_2CH_2–COOH$ thành axit fumaric $HOOC–CH=CH–COOH$. Enzim này bị ức chế bởi axit malonic $HOOC–CH_2–COOH$ vì axit này có cấu tạo gần với axit sucxinic nên chiếm trung tâm hoạt động của enzim.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Ức chế không cạnh tranh : Chất ức chế này kết hợp với enzim ở chỗ khác chứ không phải ở trung tâm hoạt động, nhưng lại làm thay đổi cấu trúc không gian của phân tử enzim theo hướng không có lợi cho hoạt động xúc tác của enzim. Ví dụ các enzim có chứa Cu hoặc Fe bị ức chế không cạnh tranh bởi xianua, vì ion này tác dụng với các ion Cu và Fe làm mất vai trò xúc tác của enzim.



(a) Tác dụng xúc tác của enzim



(b) Enzim bị ức chế

Hình 18.5. Các sơ đồ minh họa hoạt động (a) và sự ức chế enzim (b).

4. Chất hoạt hóa hay là kích hoạt

Độ hoạt động xúc tác của enzim có thể được tăng cường nhờ sự có mặt của các chất hoạt hóa hay là chất kích hoạt. Các chất này có bản chất hóa học khác nhau và có thể là các anion, các cation kim loại, các chất hữu cơ... Ví dụ các anion halogen (Cl^-, Br^-, I^-) kích hoạt α–amilaza; một số cation kim loại (Mn^{2+}, Zn^{2+}...) kích hoạt proteaza; glutation Glu–Cys–Gly kích hoạt nhiều enzim.

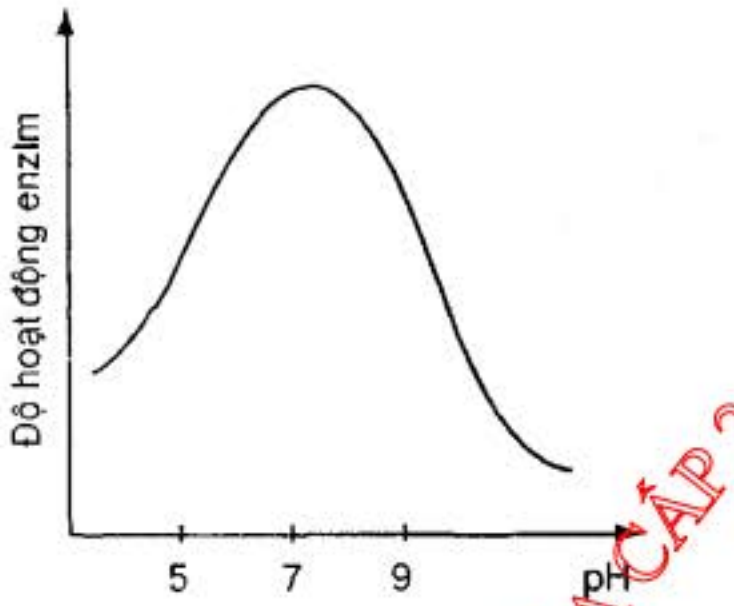
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

5. Ảnh hưởng của pH

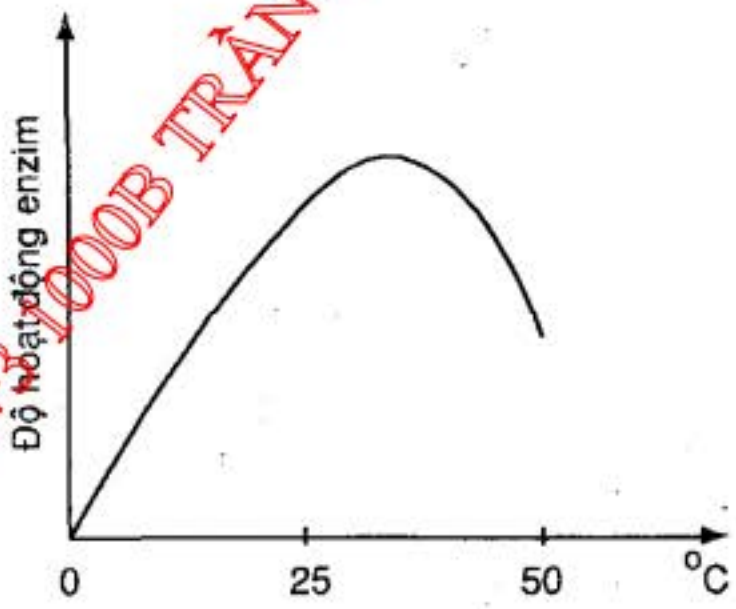
Độ hoạt động xúc tác của enzim rất nhạy cảm đối với sự biến đổi pH của môi trường vì có liên quan với mức độ ion hóa của cơ chất và enzim (xem hình 18.6). Đối với đa số enzim, pH thích hợp thường từ 4 đến 9. Tuy vậy pH tối ưu của pepsin là 2,0 ; tripsin là 8,0 ; subtilizin là 10,0.

6. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tốc độ của các phản ứng được xúc tác bằng enzim chỉ tăng theo nhiệt độ trong một giới hạn mà ở đó enzim không bị biến tính. Khi ấy thường cứ tăng thêm $10^{o}C$ thì tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Đối với nhiều enzim, độ hoạt động giảm khi nhiệt độ lên quá $40^{o}C$ (xem hình 18.7).



Hình 18.6. Sự phụ thuộc độ hoạt động enzim vào pH



Hình 18.7. Sự phụ thuộc độ hoạt động enzim vào nhiệt độ

§18–3. HORMON

I – KHÁI NIỆM CHUNG

Hormon là những hợp chất hữu cơ được tạo thành trong cơ thể với lượng rất nhỏ, nhưng lại có vai trò như những tín hiệu giữa các tế bào trong toàn bộ cơ thể.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ở người và động vật bậc cao, hormon do các tuyến nội tiết sinh ra, thâm nhập trực tiếp vào máu, nhờ vậy được đưa tới các mô. Ở thực vật, hormon có thể được vận chuyển trong mô dẫn.

Hormon có tác dụng điều hòa các quá trình sinh hóa, chứ không tham gia trực tiếp vào các phản ứng. Các hormon tác động đến tốc độ sinh tổng hợp enzim và protein, tốc độ xúc tác bởi enzim, điều khiển nhiều chức năng trong cơ thể...

Người ta phân biệt hai loại lớn : hormon động vật và hormon thực vật hay là phitohormon.

II – HORMON ĐỘNG VẬT

Về cấu tạo hóa học, có thể phân chia các hormon động vật thành hai loại lớn : *hormon steroit* và *hormon phi steroit*.

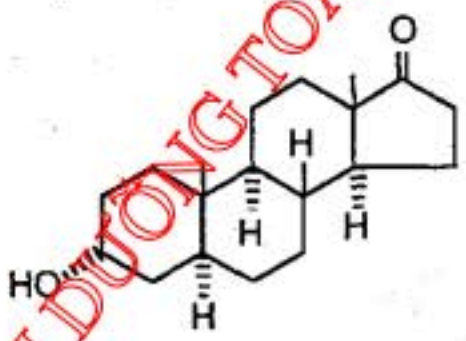
1. Hormon steroit

Hormon steroit là những dẫn xuất của cholesterol, chúng đều tan trong chất béo. Các hormon này được phân lập từ tuyến sinh dục và vỏ tuyến thượng thận ; chúng giữ vai trò rất quan trọng trong các quá trình trao đổi chất, phát triển sinh sản và lão hóa.

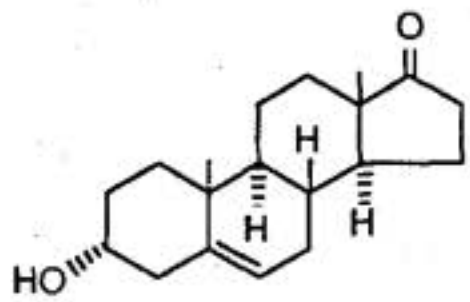
Tùy thuộc vào tác dụng sinh học người ta phân chia hormon steroit thành hormon sinh dục và hormon corticoit.

a) Hormon sinh dục được phân lập từ tuyến sinh dục, gồm các androgen là những hormon sinh dục đực, các oestrogen là những hormon sinh dục cái, và các gestogen.

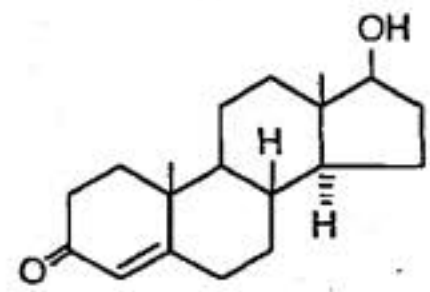
Trong số các *androgen*, đáng kể là anđrosteron (do Buternandt tìm ra năm 1913), đehiđroepianđrosteron (Buternandt, 1931) và testosteron (Laqueur, 1935) :



Anđrosteron



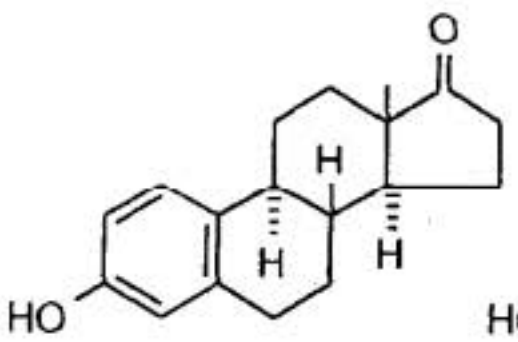
Đehiđroepianđrosteron



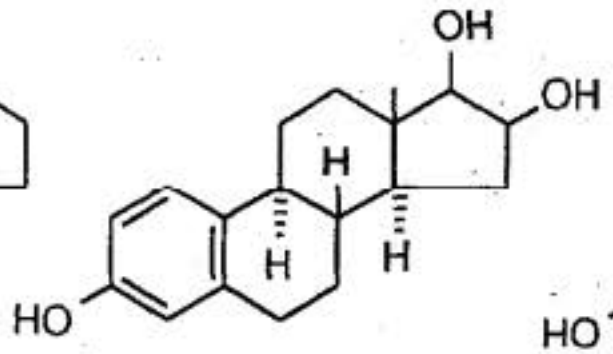
Testosteron

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2-3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

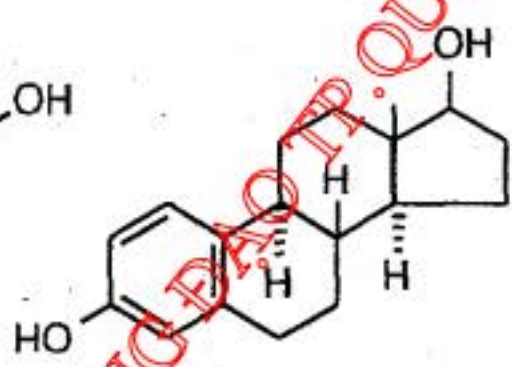
Các *oestrogen* là những hormon cần cho sự phát triển các dấu hiệu giới tính cái thứ cấp, làm phát triển niêm mạc dạ con trong chu kì kinh nguyệt. Chúng gồm có oestron (Butemandt và Doisy tách được từ nước tiểu phụ nữ, 1929), oestriol (do Marrian tách ra từ nước tiểu năm 1950) oestrađiol (Doisy 1935 và Wintersteiner 1938).



Oestron

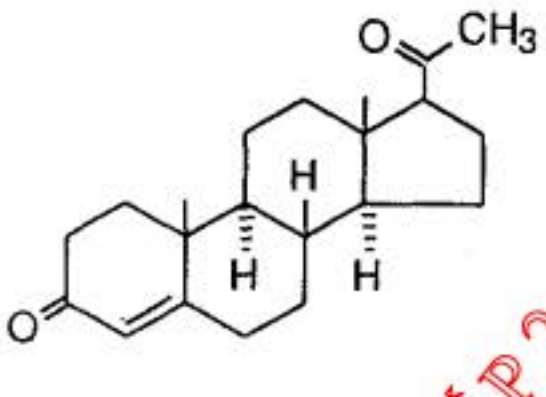


Oestriol

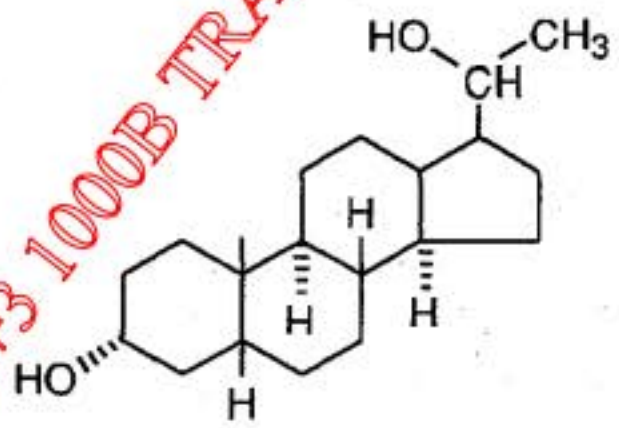


Oestrađiol–17 β

Các *gestogen* quan trọng gồm có progesteron và pregnanđiol :



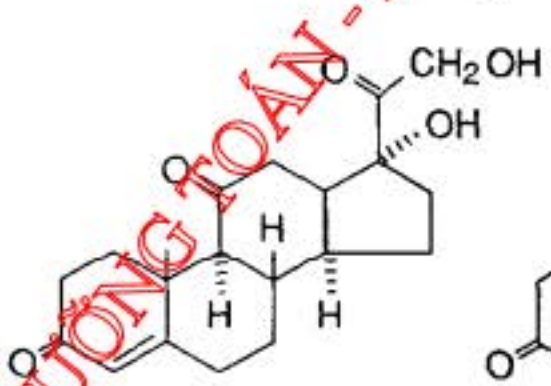
Progresteron



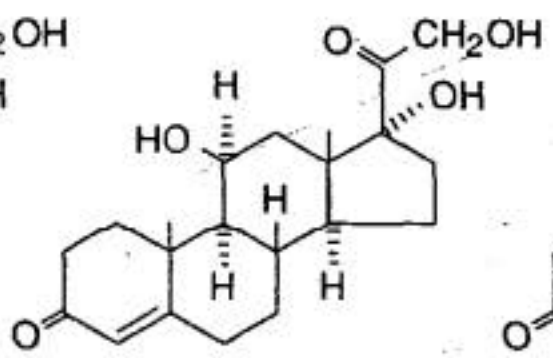
Pregnanđiol

b) Hormon corticoit

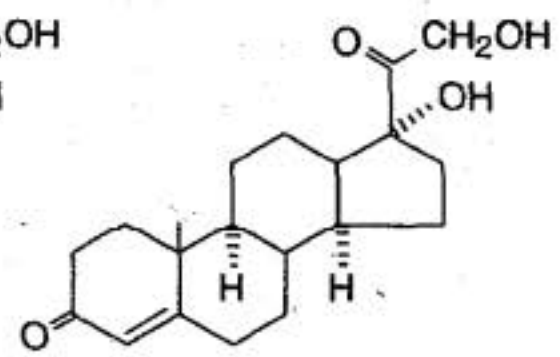
Người ta phân lập được từ vỏ tuyến thượng thận khoảng 40 hormon corticoit, trong số đó có cortison, cortisol, cortexolon, v.v...



Cortison



Cortisol



Cortexolon

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

2. Hormon phi steroit

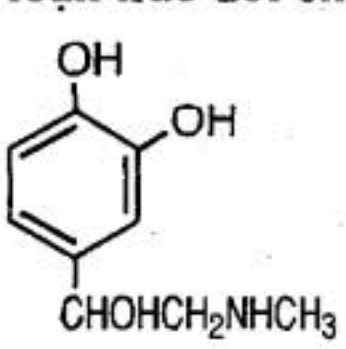
a) Hormon amin và hormon aminoaxit

Tiêu biểu cho nhóm hormon này là :

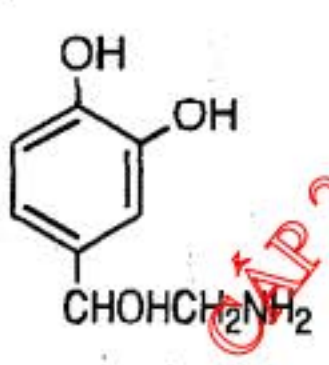
– *Ađrenalin* : một dẫn xuất của aminoetanol có trong tuyến thượng thận và người ta cũng đã tổng hợp được. Ađrenalin có tác dụng làm tăng huyết áp, kích thích quá trình phân giải glicogen ở mô cơ và gan, v.v...

– *Norađrenalin* : về mặt cấu tạo, norađrenalin là sản phẩm đemetyl hóa adrenalin, nó có nhiều tác dụng sinh học như làm tăng huyết áp, làm giãn đồng tử mắt, v.v... Hoạt tính sinh học của norađrenalin mạnh gấp ba lần ađrenalin.

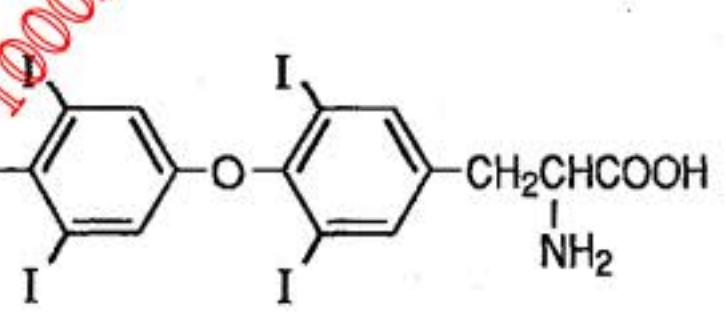
– *Thyroxin* : là một α–aminoaxit có chứa iot trong vòng benzen, sinh ra khi thủy phân protein thyroglobulin do tuyến giáp trạng tiết ra. Sự thiếu thyroxin trong cơ thể người gây nên nhiều bệnh về rối loạn trao đổi chất.



Ađrenalin



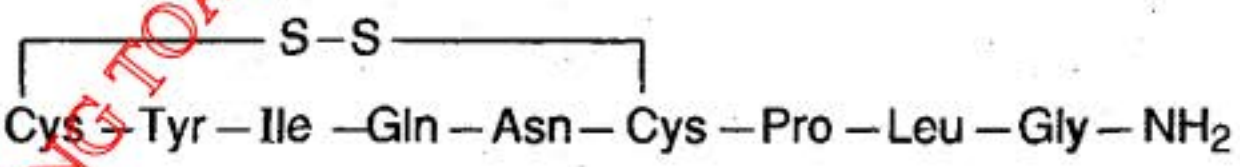
Norađrenalin



Thyroxin

b) Hormon peptit

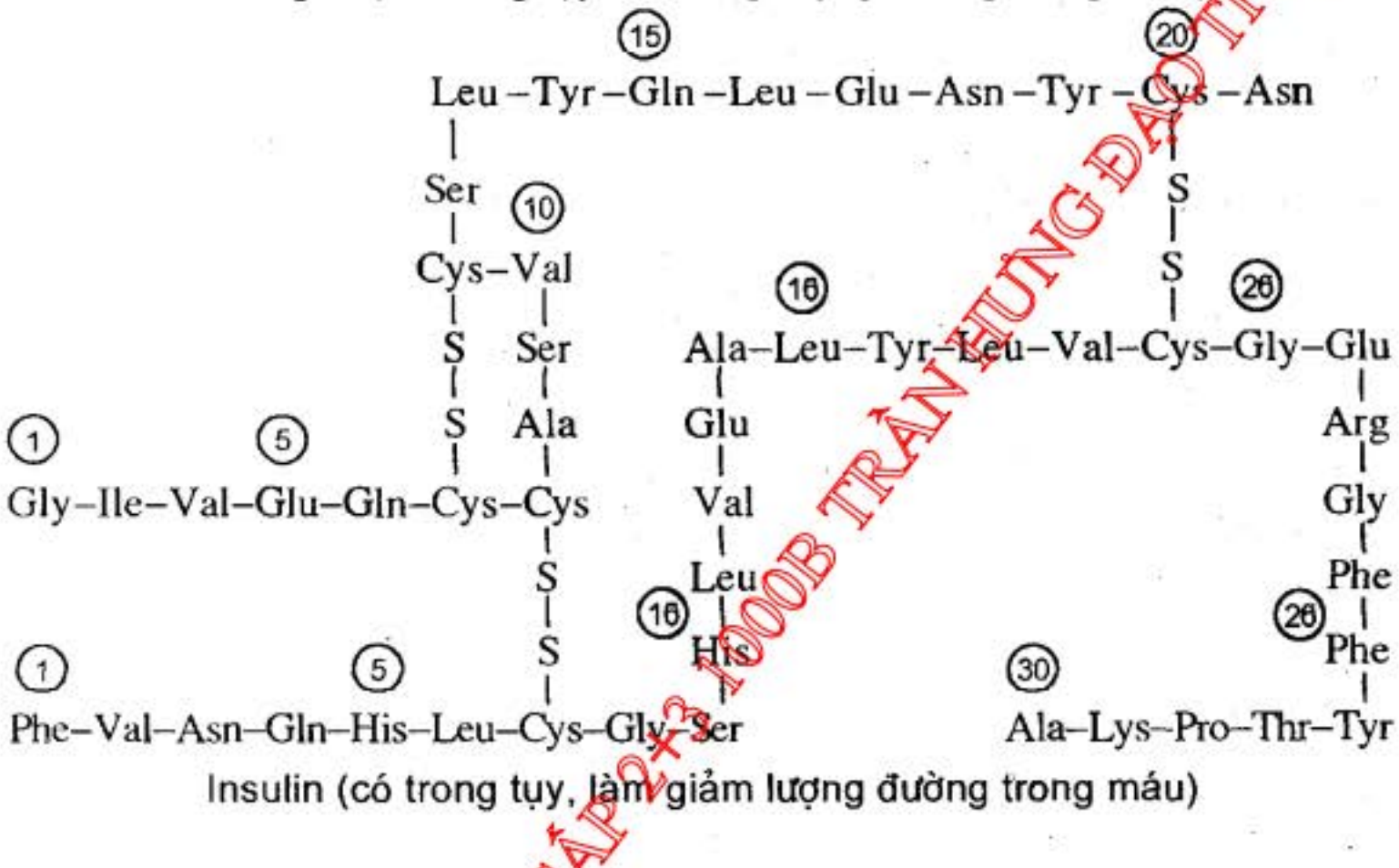
Các hormon peptit tan được trong nước, chúng gồm có insulin, oxitoxin, secretin, glucagon, v.v...



Oxitoxin (có trong thùy sau tuyến yên, tác dụng thúc đẻ, gây co dạ con).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Glucagon (có trong tụy làm tăng lượng đường trong máu)



Insulin (có trong tụy, làm giảm lượng đường trong máu)

III – HORMON THỰC VẬT HAY LÀ PHITOHORMON

Các hormon thực vật giữ vai trò quan trọng trong nhiều quá trình diễn ra ở thực vật như : sinh trưởng, phân chia, phát triển, chín, lão hóa v.v...

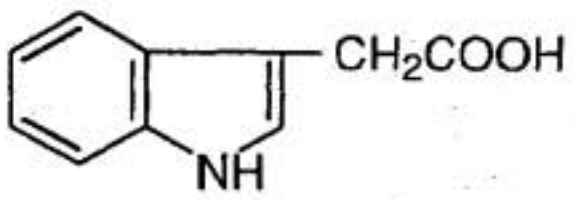
Tương tự như hormon động vật, các hormon thực vật hoạt động ở vùng nồng độ rất thấp ; tuy nhiên khác với hormon động vật, hoạt động của hormon thực vật có tính đặc hiệu tương đối thấp.

Các hormon thực vật được chia thành 5 nhóm :

1. Các axit dẫn xuất của inđol

Năm 1934 người ta tách được từ thực vật axit inđole–3–axetic và thấy rằng đây là một chất kích thích tăng trưởng thực vật :

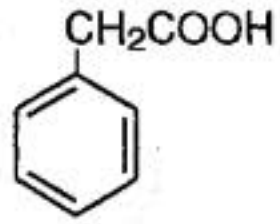
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



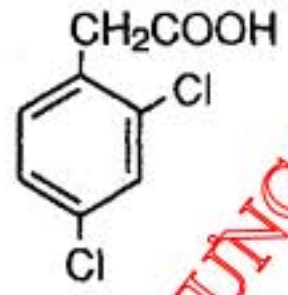
. Trong cơ thể thực vật, chất này sinh ra từ sự chuyển hóa aminoaxit tryptophan, còn trong phòng thí nghiệm có thể điều chế nó từ inđole và axit monocloraxetic.

Sau này người ta thấy rằng có một số axit arylaxetic và axit aryloxiaxetic cũng có hoạt tính tương tự axit inđole–3–axetic.

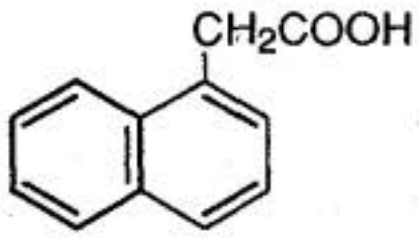
Ví dụ :



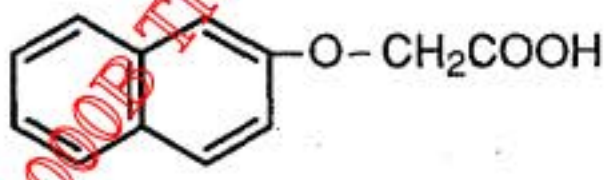
Axit phenylaxetic



Axit (2,4–điclorophenoxi) axetic (2,4–D)

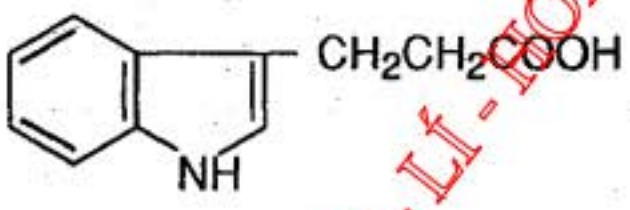


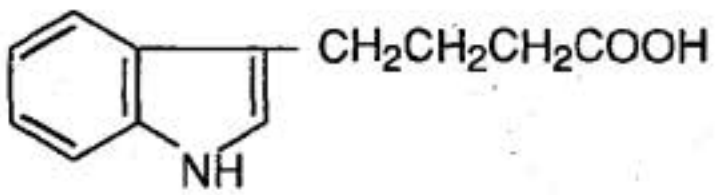
Axit (1 – naphtyl) axetic



Axit (2 – naphtoxi) axetic

Ngoài ra nhiều axit khác dẫn xuất của inđole cũng có hoạt tính tăng trưởng thực vật. Ví dụ axit 3–(inđole–3–yl)propionic, axit 4–(inđole–3–yl)butiric, v.v...



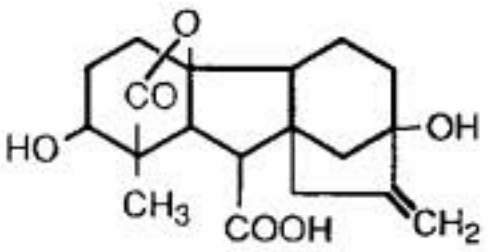


2. Các giberelin

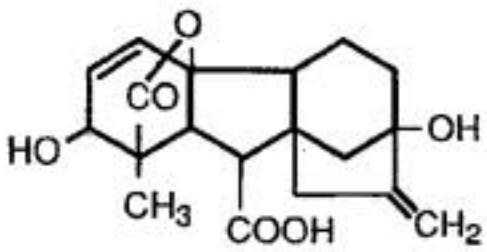
Giberelin là tên gọi của một nhóm hợp chất hữu cơ có cấu tạo gần giống nhau, có hoạt tính tăng trưởng cây trồng, mà một số trong các chất đó được phát hiện thấy lần đầu tiên ở nấm Gibberella fujikuroi (từ đây có tên gọi giberelin). Tên của các giberelin phân biệt nhau ở kí hiệu phụ như A_1, A_2, ... A_7, A_8, v.v....

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000P TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

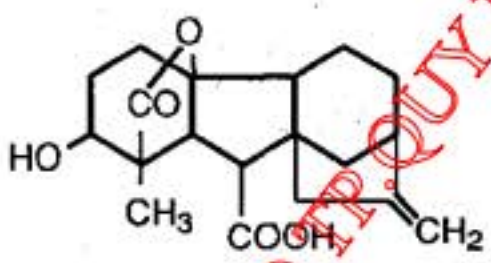
Cho tới nay người ta đã phân lập được khoảng 60 giberelin khác nhau. Công thức cấu tạo kèm theo kí hiệu tên của chúng (chữ G xuất phát từ Giberelin) được ghi dưới đây :



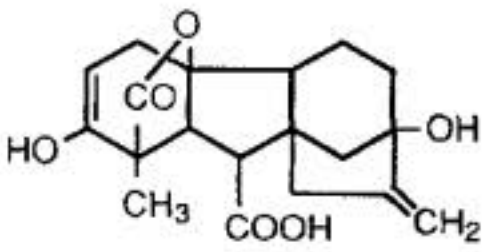
GA_1



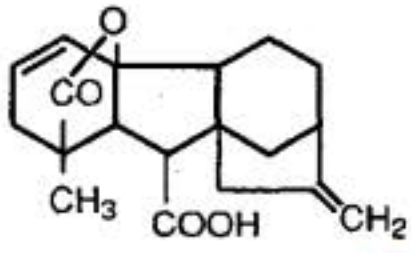
GA_3



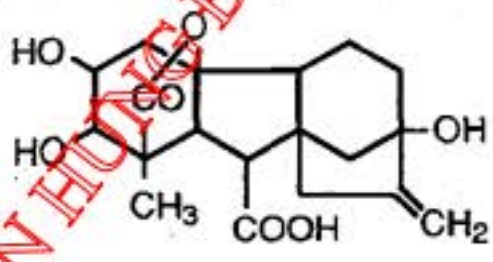
GA_4



GA_5



GA_7



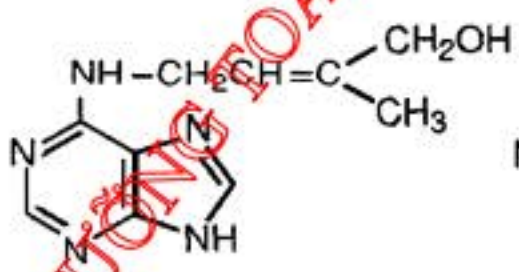
GA_8

GA_3 là một trong số những giberelin có hoạt tính mạnh nhất. Hoạt tính sinh học chủ yếu của các giberelin là : điều hòa và kích thích sinh trưởng ở thân và một số cơ quan khác của thực vật, kích thích quá trình phân chia và kéo dài tế bào, kích thích sự ra hoa, tạo quả không hạt, v.v...

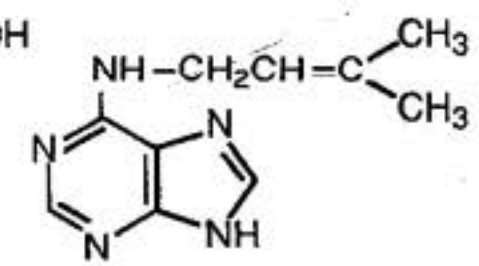
Giberelin được sử dụng khá phổ biến trong nông nghiệp.

3. Các xitokinin

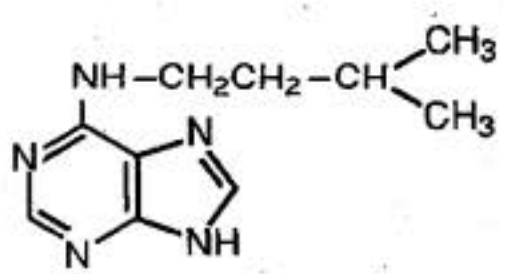
Xitokinin là tên chung của một nhóm các dẫn xuất của purin mà có hoạt tính tăng trưởng thực vật. Công thức cấu tạo của một số xitokinin được nêu dưới đây :



Zeatin

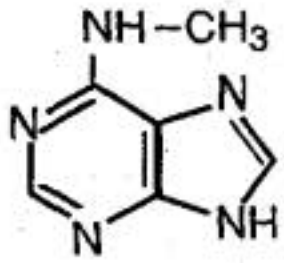


6–(Isopentenylamino) purin

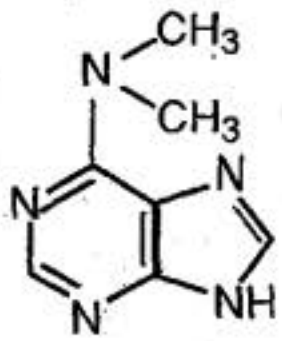


Đihiđrozeatin

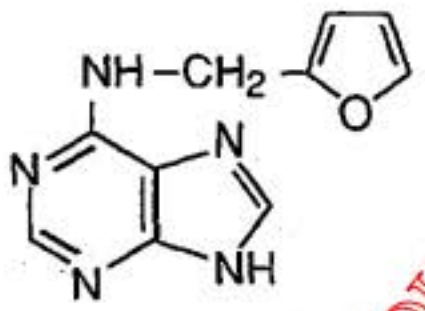
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



6–(Metylamino)purin



6–(Đimetylamino)purin



Kinetin

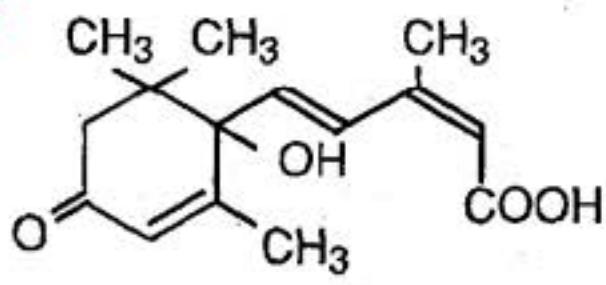
Xitokinin có trong các bộ phận khác nhau của các cây có hoa. Chúng có thể tồn tại ở dạng tự do hoặc dạng kết hợp với ribozơ, và tham gia điều hòa quá trình trao đổi chất ở các cơ quan trên mặt đất của cây.

4. Axit abxixic

Axit abxixic là một axit không no dẫn xuất của sesquitecpen, có mặt trong mầm non và hạt ở trạng thái ngủ.

Ngược với tác dụng của giberelin, axit abxixic kìm hãm nhiều quá trình sinh lí của thực vật.

Người ta cho rằng trong thực vật, axit abxixic được tổng hợp từ axit mevalonic.



axit abxixic

5. Etilen

Etilen $CH_2=CH_2$ cũng được coi là một phitohormon vì chỉ cần một lượng rất nhỏ cũng có thể thúc đẩy quá trình chín của quả .

Etilen có trong các bộ phận khác nhau của cây như : quả, hoa, lá, thân, rễ. Trong thực vật, etilen được tổng hợp từ methionin theo sơ đồ : methionin → adenosylmethionin → axit aminoxiclopropancacboxylic → etilen.

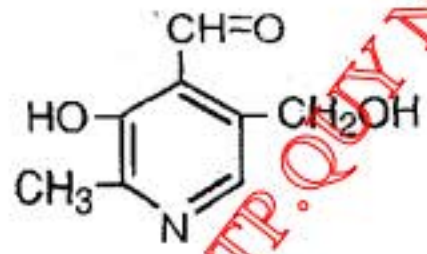
BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

BÀI TẬP

18.1. Nêu định nghĩa và phân loại, kèm theo ví dụ minh họa :

a) Vitamin ; *b)* Enzim ; *c)* Hormon.

18.2. Một trong ba dạng của vitamin B_6 là piriđoxal có công thức cấu tạo như ở bên :



a) Hãy gọi tên piriđoxal theo danh pháp hệ thống.

b) Piriđoxal tương đối bền (đối với oxi) trong môi trường axit ; viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho piriđoxal vào dung dịch HCl 0,1N.

18.3. Người ta có thể điều chế vitamin PP ở dạng axit và dạng amit theo sơ đồ sau đây :

$$\text{3 – Metylpiriđin} \xrightarrow[2.H_3O^{(+)}]{1.KMnO_4} A \xrightarrow{SOCl_2} B \xrightarrow{NH_3} C$$

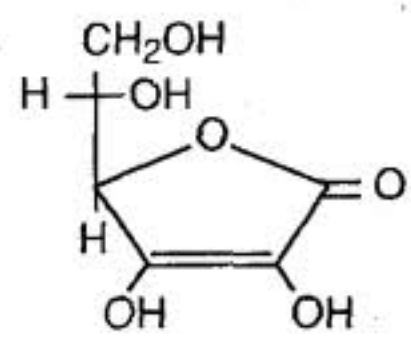
a) Dùng công thức cấu tạo viết sơ đồ các phản ứng.

b) So sánh tính axit của A với axit benzoic.

c) So sánh tính bazơ của C với 3 – metylpiriđin.

d) So sánh tính bazơ của hai nguyên tử nitơ trong phân tử C.

18.4. Vitamin C có công thức như ở bên :



a) Hãy giải thích vì sao vitamin C còn được gọi là axit L – ascobic.

b) Nguyên nhân tính axit của vitamin C là gì ?

c) Để lâu trong không khí, vitamin C bị oxi hóa thành axit đehiđroascobic chứa ba nhóm cacbonyl liền nhau và vẫn còn hoạt tính như axit L – ascobic. Trong nước nóng axit đehiđroascobic bị mở vòng tạo thành sản phẩm không còn hoạt tính như vitamin C. Hãy viết sơ đồ các phản ứng đã xảy ra.

18.5. Thế nào là tính đặc hiệu về hoạt động xúc tác của enzim ? Nguyên nhân của tính đặc hiệu đó là gì.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
1900B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Khi thủy phân peptit Ala – Gly – Tyr – Trp – Ser – Lys – Gly – Leu- – Met – Gly nhờ tác dụng riêng rẽ của tripsin, chimotripsin ta sẽ thu được những sản phẩm gì ? gọi tên các sản phẩm đó.

18.6. Bradikinin là một nonapeptit có công thức được kí hiệu như sau :

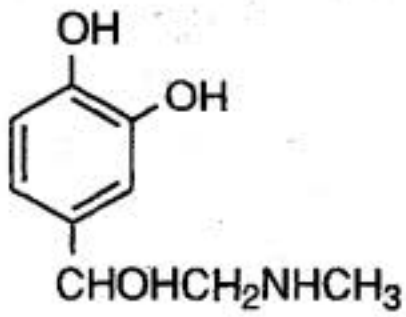
Arg – Pro – Pro – Gly – Phe – Ser – Pro – Phe – Arg

Hãy cho biết các sản phẩm sinh ra khi thủy phân bradkinin nhờ các enzim sau :

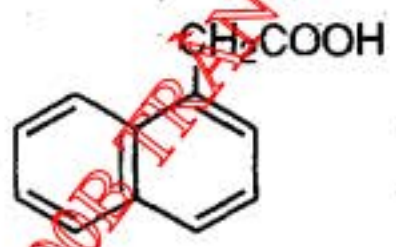
a) Tripsin ; *c)* Carboxipeptiđaza ;

b) Chimotripsin ; *d)* Aminopeptiđaza.

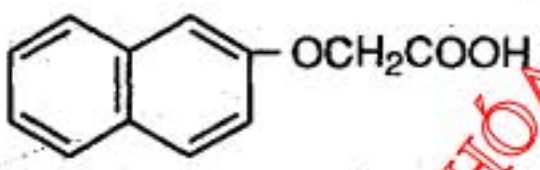
18.7. Hormon là gì ? phân loại hormon và nêu ví dụ minh họa. Một số hormon thiên nhiên và tổng hợp có công thức như sau :



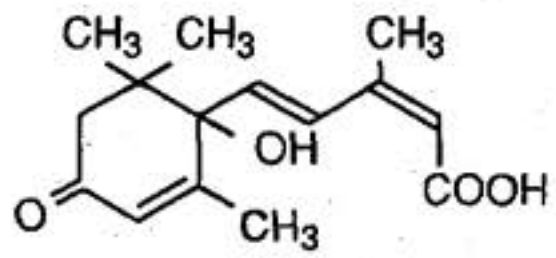
(A)



(B)



(C)



(D)

a) Gọi tên A, B và C theo danh pháp hệ thống và cho biết chất nào có đồng phân lập thể ; viết công thức của các đồng phân đó kèm theo kí hiệu cấu hình.

b) Viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp B và C xuất phát từ naphtalen và axit axetic cùng các tác nhân vô cơ và dung môi cần thiết.

c) D có tất cả bao nhiêu đồng phân cấu hình ? giải thích. Hãy dùng các kí hiệu lập thể chỉ rõ cấu hình của D dựa trên công thức đã cho.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Chương 19

SỰ TRAO ĐỔI CHẤT

§19–1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ SỰ TRAO ĐỔI CHẤT

Trao đổi chất là hiện tượng cơ thể lấy một số chất từ môi trường xung quanh tạo nên sinh chất cho mình và thải ra ngoài những chất cặn bã. Cơ thể sống luôn luôn trao đổi với môi trường ngoài bằng những quá trình phức tạp đi qua nhiều chất trung gian, tựu trung lại có hai quá trình đối lập nhau nhưng lại có liên quan chặt chẽ với nhau; đó là *quá trình đồng hóa* và *quá trình dị hóa* .

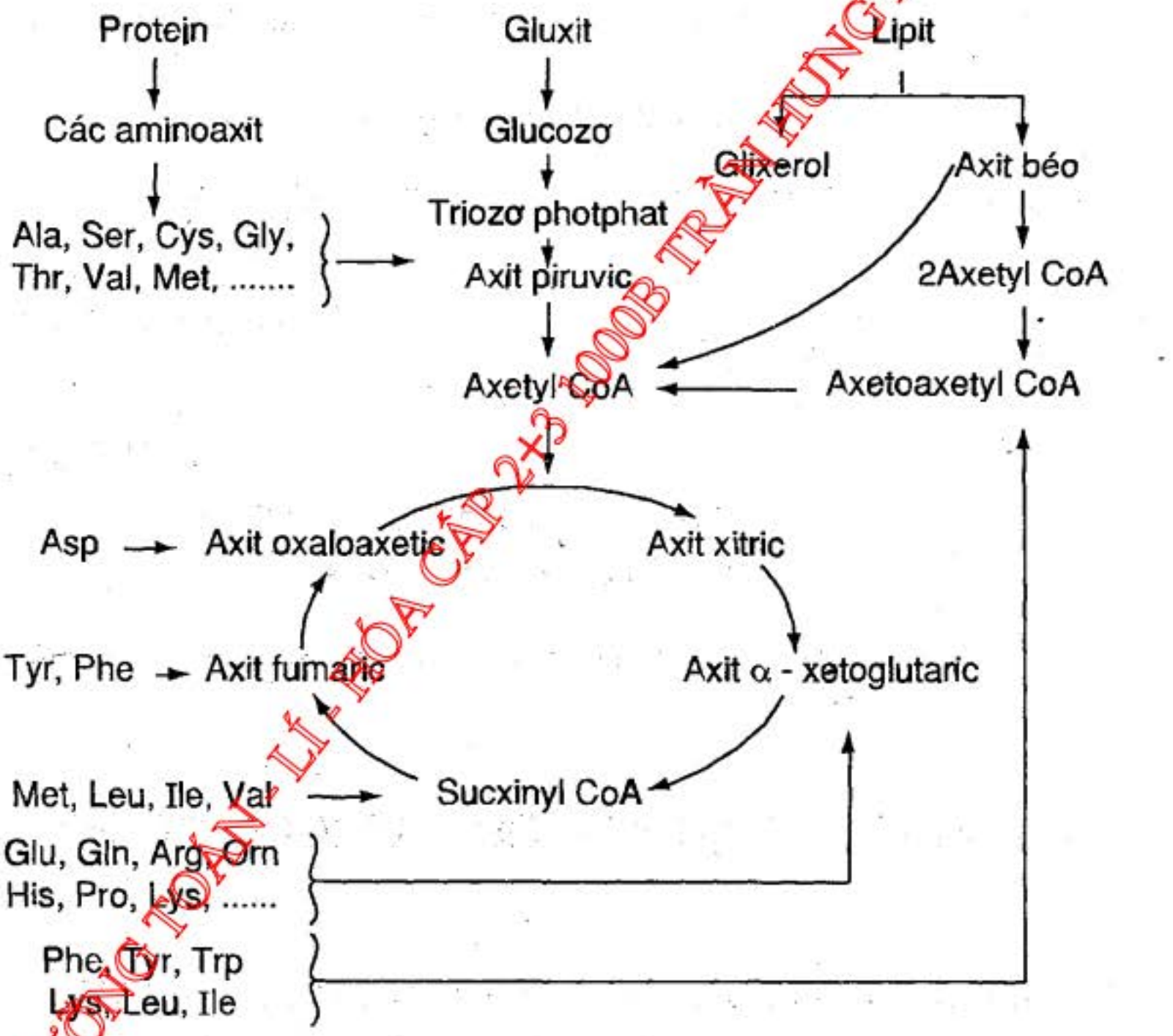
Đồng hóa là quá trình biến đổi các phân tử hữu cơ lấy từ thức ăn (gluxit, lipit, protein) có nguồn gốc khác nhau (thực vật, động vật, vi sinh vật) thành các phân tử hữu cơ khác (gluxit, lipit, protein) riêng cho cơ thể. Muốn đồng hóa, thức ăn phải được tiêu hóa (chủ yếu nhờ các enzim) để chuyển thành các đơn vị cấu tạo như glucozơ, glixerol, axit béo, aminoaxit... sau đó các sản phẩm này được tổng hợp tạo nên những phân tử phức tạp để xây dựng các tế bào và mô hoặc dùng làm thức ăn dự trữ cho cơ thể. Đây là những quá trình thu nhiệt, đòi hỏi cơ thể phải cung cấp năng lượng, chủ yếu lấy từ ATP.

Dị hóa là quá trình phân giải các chất hữu cơ từ nguồn thức ăn hoặc từ nguồn dự trữ của cơ thể để biến thành những phân tử nhỏ và những sản phẩm cuối cùng để thải ra ngoài như CO_2, H_2O, ure, v.v...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Quá trình dị hóa bao gồm nhiều phản ứng như thủy phân, oxi hóa – khử, v.v... và giải phóng năng lượng (đặc biệt nhờ phản ứng oxi hóa). Năng lượng đó một phần tỏa ra dưới dạng nhiệt (thân nhiệt), một phần được tích trữ lại trong ATP rồi đem sử dụng cho các quá trình tổng hợp, các hoạt động sinh lí (như co cơ, bài tiết, dẫn truyền xung động thần kinh, v.v...).

Các sản phẩm chia nhỏ ba loại thức ăn chính là gluxit, lipit và protein đều tham gia chuyển hóa và có thể nhập vào chu trình Krep (sẽ nói ở bài sau) theo sơ đồ dưới đây (xem hình 19.1) :

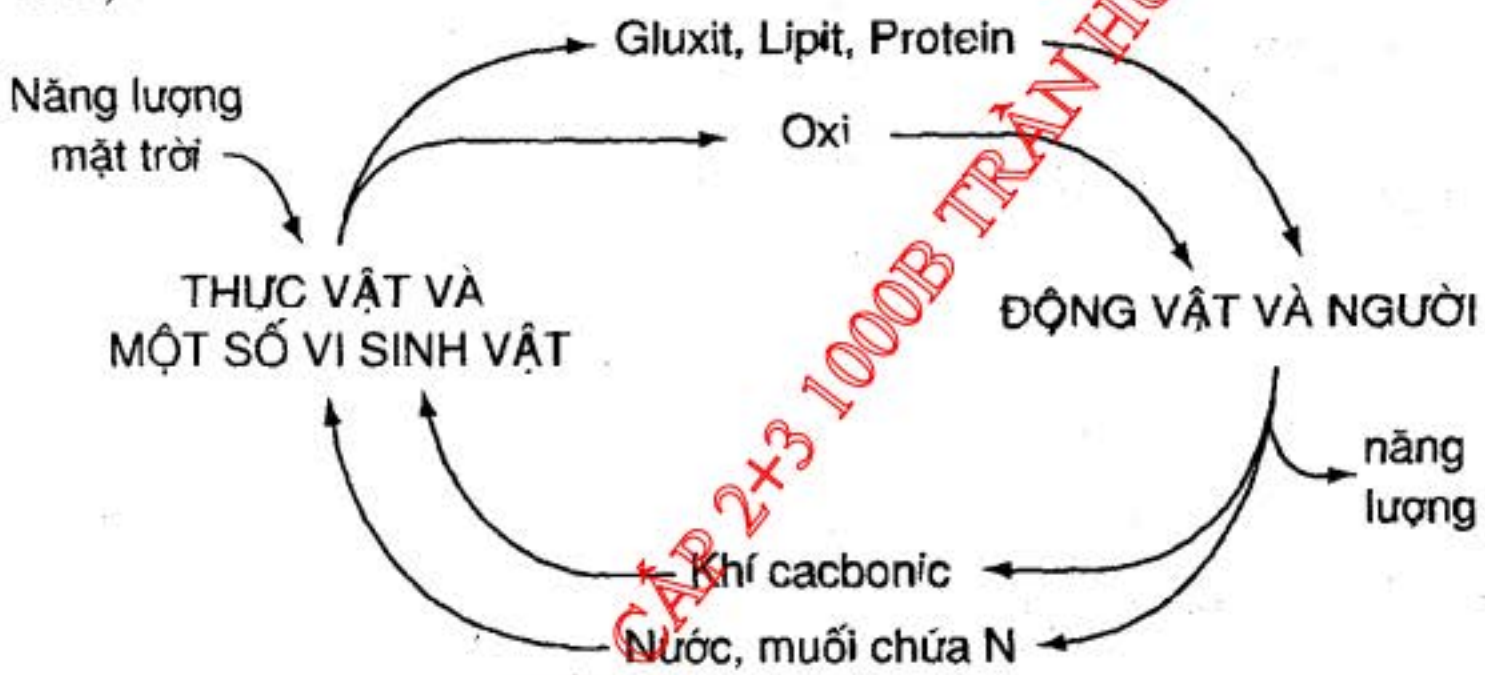


Hình 19.1. Sơ đồ chuyển hóa các sản phẩm phân cắt gluxit, lipit, protein.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3
3,000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Nhìn vào sơ đồ ta thấy rằng ba loại chất hữu cơ cơ bản của tế bào có thể chuyển hóa lẫn nhau. Một quá trình chuyển hóa có thể xảy ra theo chiều thuận hay chiều nghịch, tùy theo điều kiện. Chẳng hạn axit glutamic $HOOC–CH_2CH_2CH(NH_2)–COOH$ có thể chuyển thành axit α–xetoglutaric $HOOC–CH_2CH_2–CO–COOH$ bằng phản ứng deamin hóa, ngược lại trong những điều kiện nhất định có thể amin hóa axit α–xetoglutaric thành axit glutamic.

Quá trình trao đổi chất của mọi sinh vật có liên quan chặt chẽ với nhau tạo nên chu trình trao đổi chất trong sinh giới (xem hình 19.2) :



Hình 19.2. Chu trình trao đổi chất trong sinh giới.

§19–2. SỰ CHUYỂN HÓA GLUXIT TRONG CƠ THỂ

I – SỰ PHÂN GIẢI POLISACCARIT VÀ OLIGOSACCARIT

Polisaccarit và oligosaccarit được phân giải theo hai cách, đó là thủy phân và photphoryl phân.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

1. Thủy phân :

Phần lớn các gluxit trong thức ăn có nguồn gốc thực vật (trừ sữa, glicogen, ... trong động vật), mà đa phần là tinh bột nằm trong lớp vỏ xenlulozơ. Khi nấu chín các tế bào bị vỡ, giải phóng tinh bột.

Gluxit chỉ được hấp thụ qua thành ruột dưới dạng monosaccarit, cho nên các oligosaccarit và polisaccarit cần được thủy phân.

Ở miệng, có nước bọt chứa enzim amilaza và rất ít enzim mantaza. Nhờ vậy, tinh bột (và glicogen) bị thủy phân tạo thành mantozơ và rất ít glucozơ.

$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{amilaza}} n\,C_{12}H_{22}O_{11}$$

Tinh bột — *Mantozơ*

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{mantaza}} 2\,C_6H_{12}O_6$$

Mantozơ — *Glucozơ*

Tuy nhiên, vì thức ăn không dừng lâu ở miệng, nên sự thủy phân mới chỉ là bắt đầu.

Ở dạ dày, có dịch vị với pH = 1,5 ÷ 2,5 nên enzim amilaza bị ức chế, môi trường axit có thể làm cho một phần đisaccarit bị thủy phân.

Ở ruột có dịch tụy, dịch tràng (đều chứa enzim) và mật. Vì vậy, tinh bột bị thủy phân bởi amilaza của tụy, mantozơ bị thủy phân bởi mantaza của tụy, saccarozơ bị thủy phân bởi saccaraza của ruột, còn lactozơ bị thủy phân bởi lactaza cũng của ruột. Như vậy, đến đây polisaccarit và oligosaccarit đều được chuyển thành monosaccarit có thể được hấp thụ ở ruột. Riêng xenlulozơ không bị thủy phân bởi dịch tiêu hóa trong cơ thể người, song xenlulozơ vẫn rất cần thiết cho cơ thể với vai trò là một chất độn cho thức ăn và là một chất kích thích sự tiết dịch tiêu hóa và tăng nhu động ruột.

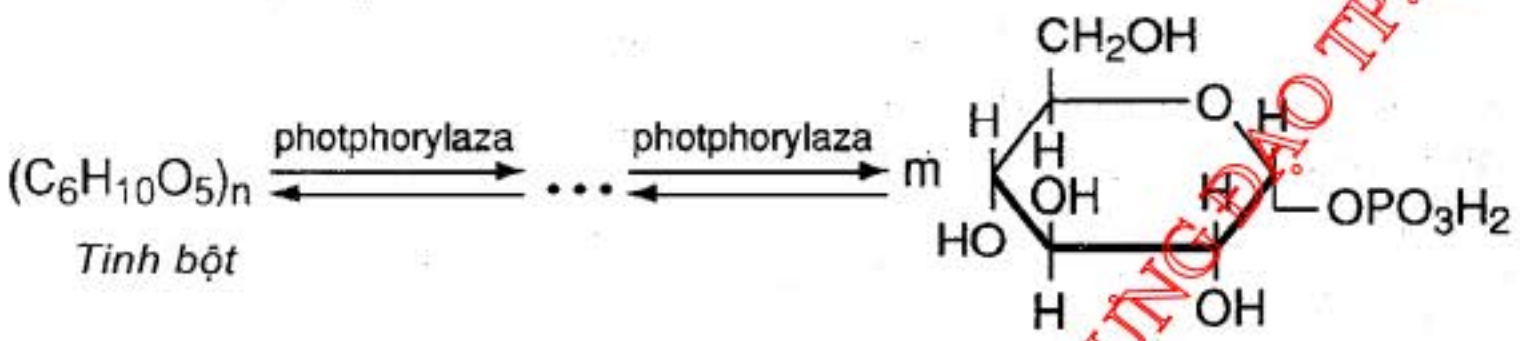
Các monosaccarit, mà chủ yếu là hexozơ, được hấp thụ qua thành ruột vào máu và đi tới gan. Từ gan monosaccarit được chuyển đi các mô và tham gia các quá trình hóa học như oxi hóa chẳng hạn, một phần được tổng hợp thành glicogen dự trữ ở gan.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO, TP. QUY NHƠN

2. Photphoryl phân

Enzim photphoriaza xúc tác cho sự tách gốc glucozơ ra khỏi phân tử polisaccarit dưới dạng glucozơ–1–photphat.

Các phản ứng photphoryl phân nối tiếp nhau làm cho một phân tử polisaccarit như tinh bột chẳng hạn sẽ tách dần dần các phân tử glucozơ–1–photphat:



Tinh bột

Glucozơ–1– photphat

Sự photphoryl phân glicogen và các oligosaccarit xảy ra cũng tương tự như trên. Nhờ tính thuận nghịch của quá trình photphoryl phân nên có thể tổng hợp polisaccarit và oligosaccarit từ monosaccarit.

II – SỰ OXI HÓA MONOSACCARIT

Trong cơ thể, các phân tử monosaccarit chủ yếu là glucozơ được chuyển hóa căn bản bằng phản ứng oxi hóa sinh học giải phóng năng lượng.

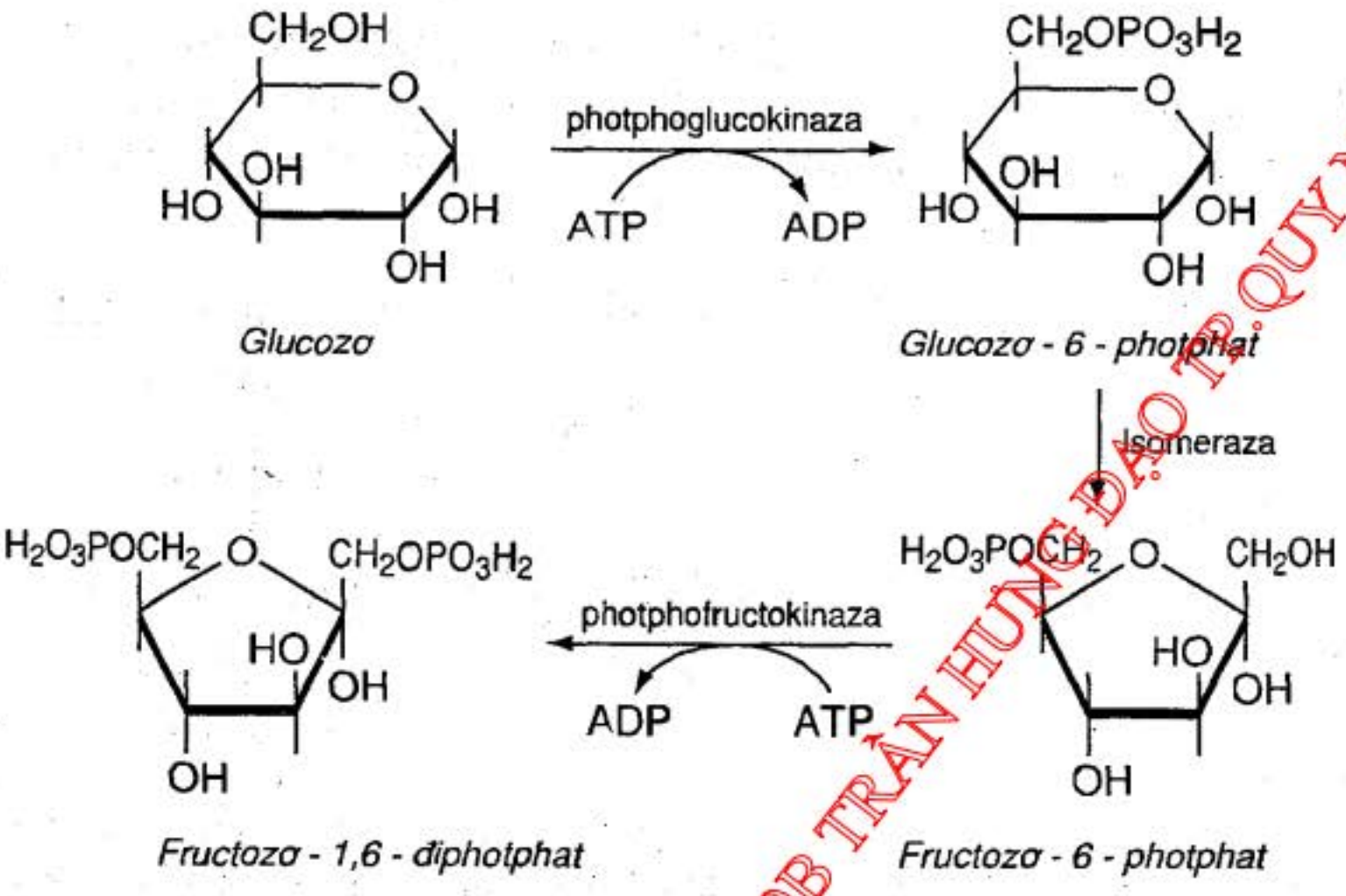
Tùy theo điều kiện không có oxi (anaerobic) hay có oxi (aerobic) người ta phân biệt hai quá trình chuyển hóa : *chuyển hóa kị khí* và *chuyển hóa háo khí*.

1. Quá trình chuyển hóa kị khí

Quá trình chuyển hóa kị khí bao gồm giai đoạn *đường phân* (glycolysis) và sự lên men kị khí. Đây là quá trình phức tạp, được xúc tác bởi nhiều enzim và không có oxi tham gia. Phân tử monosaccarit tham gia vào một chuỗi các giai đoạn phản ứng sinh học sau đây :

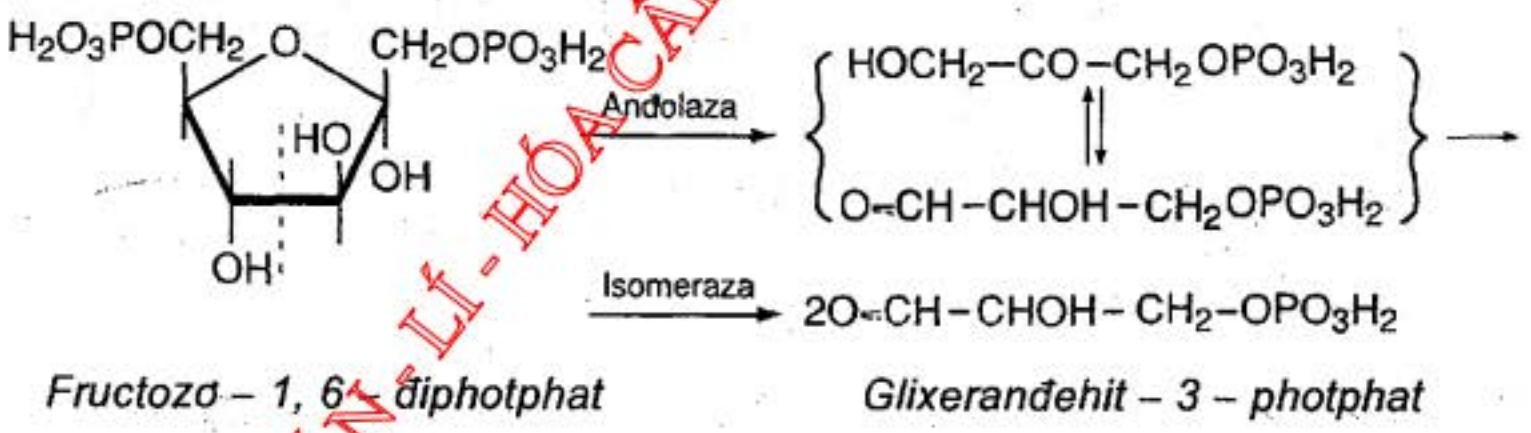
BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

a) Hoạt hóa

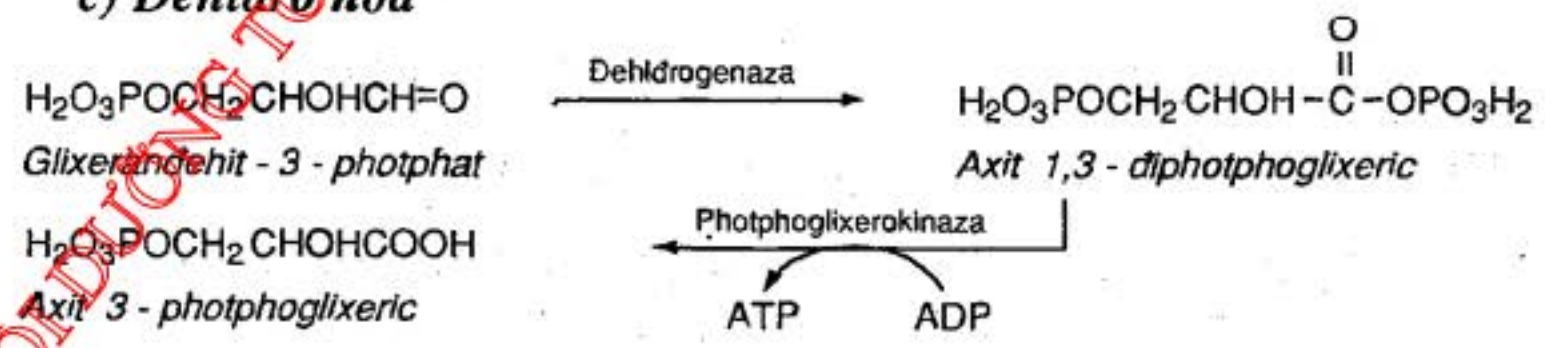


Trong sơ đồ các phản ứng trên axit adenosintriphotphoric (ATP) tham gia phản ứng và trở thành axit adenosinđiphotphoric (ADP).

b) Cắt mạch cacbon



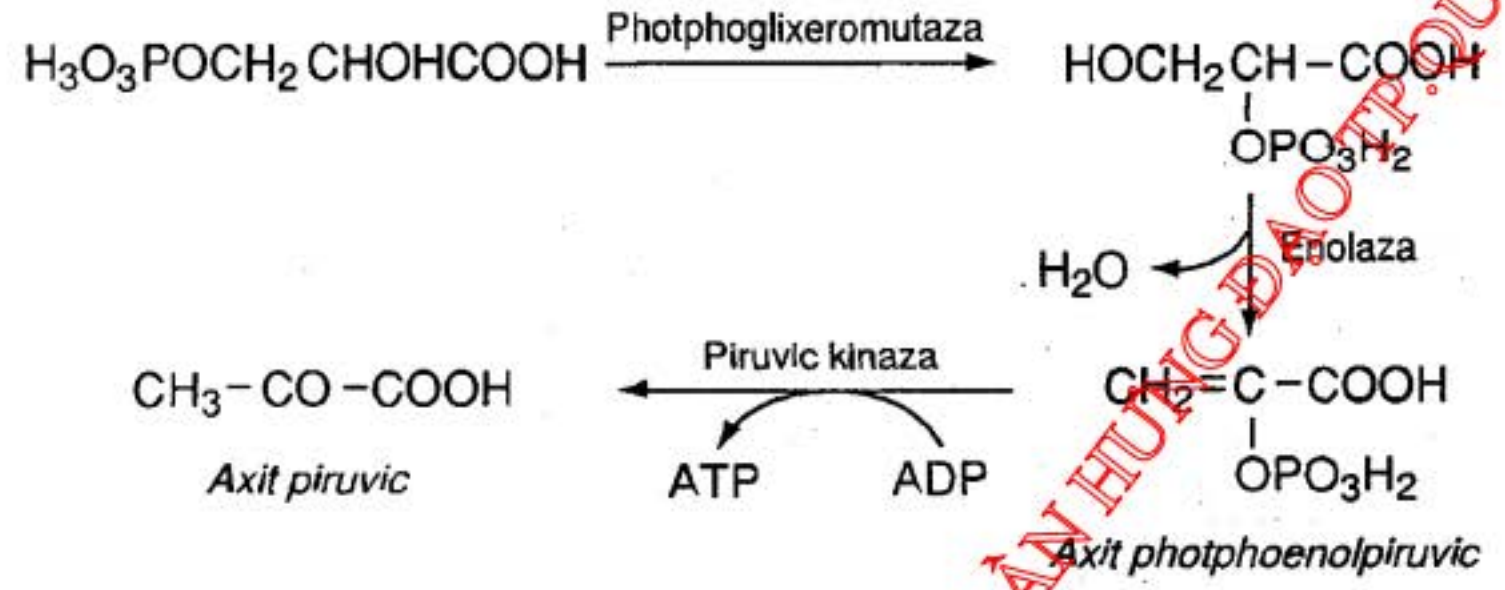
c) Đehiđro hóa



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

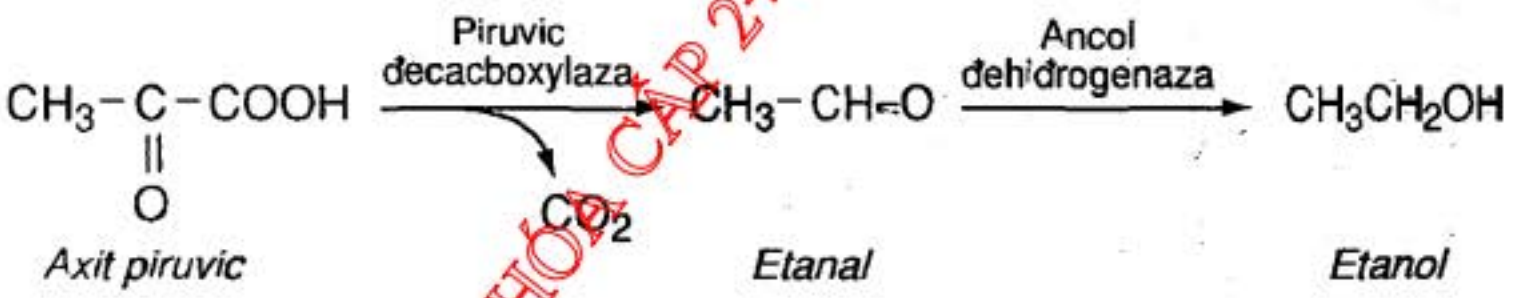
d) Piruvic hóa :

Nhờ enzim photphoglixeromutaza axit 3–photphoglixeric có thể đồng phân hóa thành axit 2–photphoglixeric, sản phẩm này chịu tác dụng của các enzim enolaza và piruvic kinaza chuyển thành axit piruvic :

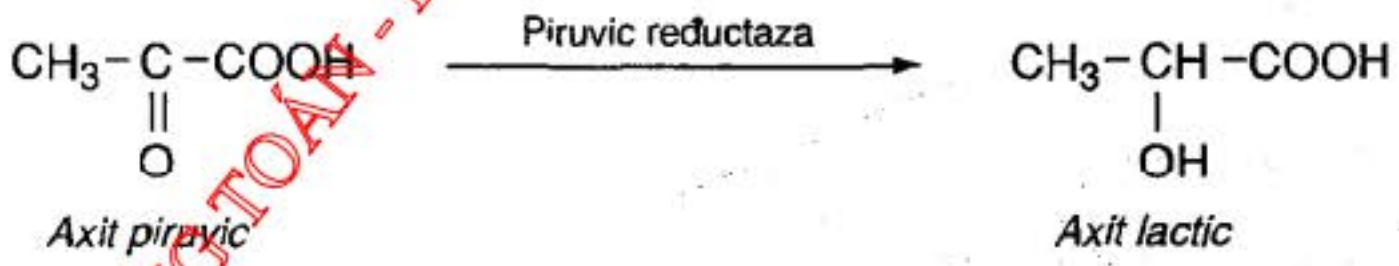


Sau các giai đoạn trên, tùy thuộc mỗi cơ thể, mỗi điều kiện mà axit piruvic có thể chuyển hóa thành các sản phẩm khác nhau như axit lactic, glixerol, etanol, v.v...

a. Sự tạo thành etanal và etanol :



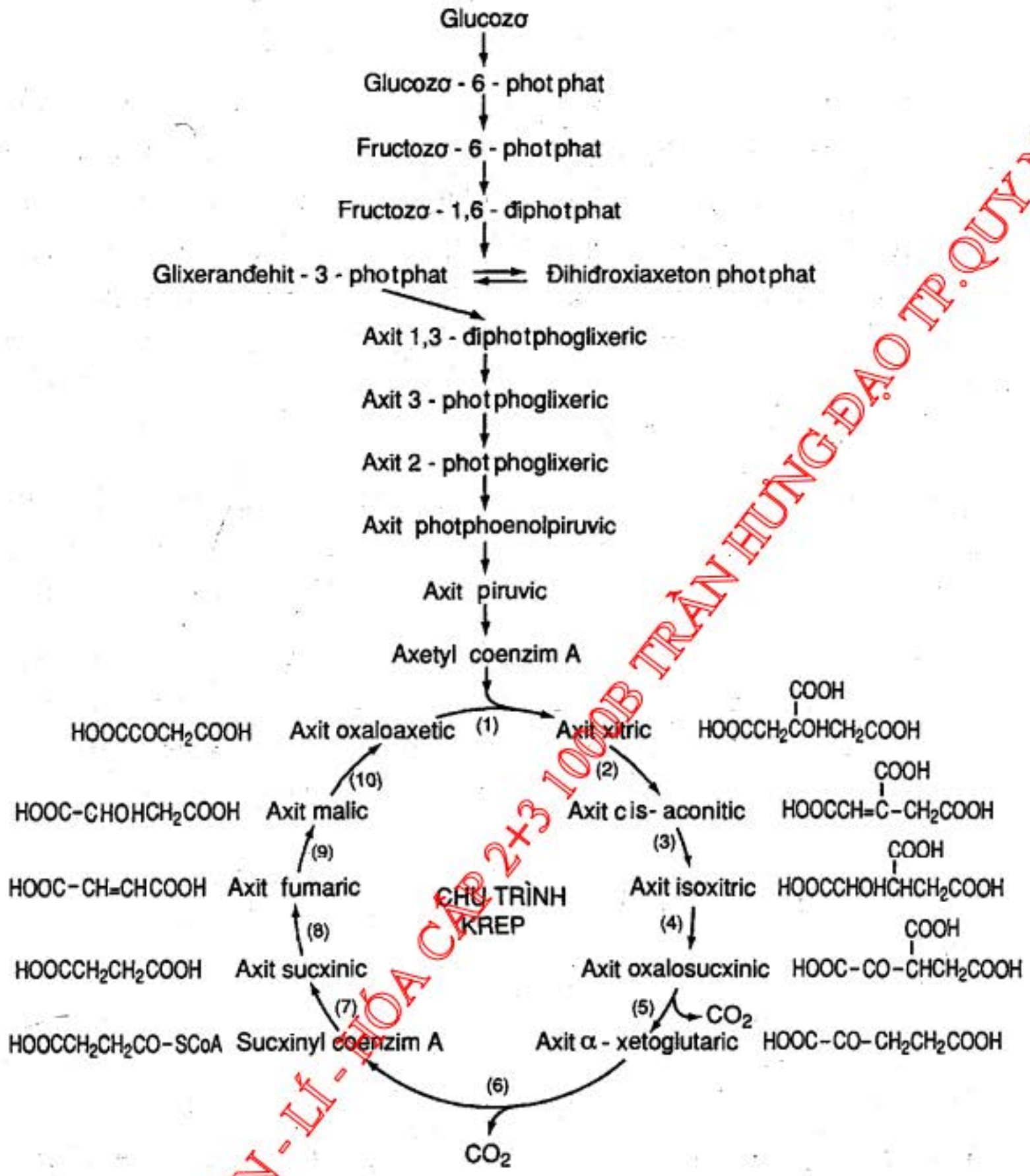
b. Sự tạo thành axit lactic :



2. Quá trình chuyển hóa háo khí. Chu trình Krep

Quá trình chuyển hóa háo khí bao gồm cả giai đoạn *đường phân*, sự *oxi hóa axit piruvic* và *chu trình Krep*.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Các enzim dùng trong chu trình Krep : (1) xitric sintetaza ; (2) và (3) aconitaza ; (4) isoxitric đehiđrogenaza ; (5) carboxilaza ; (6) α – xetoglutaric đehiđrogenaza ; (7) sucxinic thiokinaza ; (8) sucxinic đehiđrogennaza ; (9) fumaric hiđataza ; (10) malic đehiđrogenaza.

Hình 19.3. Quá trình đường phân glucozơ và chu trình Krep

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong quá trình này, monosaccarit được chuyển hóa thành axit piruvic theo các phản ứng tương tự như đã nêu ở trên.

Axit piruvic (CH_3–CO–COOH) được chuyển hóa thành axetyl coenzim A (kí hiệu CH_3–CO–S–CoA) nhờ có coenzim A (kí hiệu HS–CoA) ; phản ứng này giải phóng CO_2. Chính axetyl coenzim A tham gia trực tiếp vào chu trình Krep (xem hình 19.3). Qua một vòng của chu trình này từ một nhóm axetyl hoạt động tạo ra hai phân tử CO_2 ; nếu tính từ axit piruvic thì tạo ra ba phân tử CO_2. Các phân tử CO_2 được dùng vào các quá trình khác nhau trong cơ thể như cacboxyl hóa, tổng hợp urê, v.v...

Thông qua chu trình Krep và quá trình đường phân, phân tử glucozơ bị oxi hóa hoàn toàn đến CO_2, H_2O và giải phóng năng lượng dưới dạng hóa năng trong ATP và một phần ở dạng nhiệt năng.

Chu trình Krep là nguồn cung cấp cacbon cho các quá trình tổng hợp khác nhau trong cơ thể (xem hình 19.1). Có thể nói : chu trình Krep là nơi giao lưu của nhiều hướng phân giải và tổng hợp khác nhau trong tế bào.

III – TỔNG HỢP GLUXIT TRONG CÂY XANH

1. Tổng hợp monosaccarit. Sự quang hợp

Monosaccarit sinh ra trong cây xanh bằng cách quang hợp và trong các cơ thể khác bằng con đường ngược với sự đường phân.

Quang hợp là quá trình tổng hợp gluxit đơn giản từ nước và cacbon đioxit trong các mô chứa clorophin của cây cối khi có ánh sáng mặt trời ; sản phẩm phụ sinh ra trong quá trình quang hợp là oxi. Nguồn nguyên liệu dùng cho quang hợp là CO_2 của khí quyển và H_2O chủ yếu lấy từ đất qua rễ cây.

Quá trình quang hợp rất phức tạp, đi qua rất nhiều giai đoạn khác nhau. Ta có thể viết gọn như sau :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{Clorophin}]{\text{năng lượng ánh sáng}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Oxi sinh ra trong quá trình quang hợp là từ H_2O chứ không phải CO_2. Điều này được chứng minh bằng cách dùng nước nặng $H_2{}^{18}O$ cho cây xanh và thu được toàn là oxi nặng ${}^{18}O_2$. Phản ứng xảy ra như sau :

$$6CO_2 + 12H_2^{18}O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6{}^{18}O_2$$

Nhờ quá trình quang hợp, hàng năm cây cối trên Trái Đất hấp thụ và đồng hóa được hàng chục tỉ tấn cacbon ở dạng CO_2, đồng thời giải phóng vào khí quyển một lượng khổng lồ khí oxi cần thiết cho sự sống trên Trái Đất.

Chú ý rằng ban đêm, trong bóng tối ở cây xanh xảy ra các quá trình ngược với các quá trình ngoài ánh sáng. Khi ấy cây xanh hấp thụ khí oxi và giải phóng khí cacbonic.

2. Tổng hợp oligosaccarit và polisaccarit

Thực vật có thể tổng hợp saccarozơ, tinh bột, xenlulozơ, v.v.... từ monosaccarit. Động vật có thể tổng hợp glicogen từ glucozơ.

Để tổng hợp saccarozơ, fructzơ–6–photphat sinh ra trong quá trình quang hợp có thể chuyển thành glucozơ–6–photphat (nhờ isomeraza) rồi thành glucozơ–1–photphat (nhờ photphogluco–mutaza). Sản phẩm này tác dụng với uridin triphotphat (viết tắt UTP) cho UTP– glucozơ, rồi UTP–glucozơ tác dụng với fructozơ–1–photphat sinh ra sacarozơ photphat và cuối cùng cho sacarozơ.

Trong cơ thể người và động vật, glicogen được tổng hợp từ glucozơ qua glucozơ–6–photphat, glucozơ–1–photphat.... nhờ tác động của hàng loạt enzim khác nhau.

Các polisaccarit khác như amilozơ và amilopectin cũng được tổng hợp qua một trong những chất trung gian là glucozơ–1 photphat.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

§19–3. SỰ CHUYỂN HÓA LIPIT TRONG CƠ THỂ

Cùng với gluxit và protein, lipit là một trong ba loại thức ăn quan trọng. Lipit cung cấp năng lượng cho cơ thể gấp khoảng 2 lần so với cùng một lượng gluxit hoặc protein.

Sự chuyển hoá lipit trong cơ thể cũng bao gồm nhiều phản ứng phức tạp, các sản phẩm chuyển hóa cũng tham gia vào chu trình Krep (xem hình 19.1).

I – SỰ PHÂN GIẢI LIPIT

1. Thủy phân lipit

Lipit đi vào cơ thể người qua miệng và dạ dày, ở đó chúng hầu như chưa được tiêu hóa. Ở ruột nhờ có enzim lipaza và mật (đóng vai trò là chất nhũ tương hóa) lipit được thủy phân thành glixerol và axit béo,.... Ví dụ triglixerit được thủy phân theo sơ đồ :

$$\begin{array}{l} CH_2 - OCOR^1 \\ | \\ CH - OCOR^2 \\ | \\ CH_2 - OCOR^3 \end{array} + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{lipaza}} \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + \begin{array}{l} R^1COOH \\ \\ R^2COOH \\ \\ R^3COOH \end{array}$$

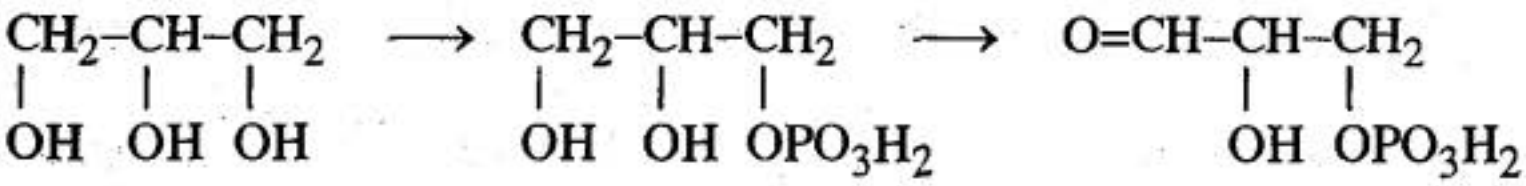
Các sản phẩm thủy phân được hấp thụ qua thành ruột, khi ấy glixerol được hấp thụ trực tiếp, còn axit béo được hấp thụ trên cơ sở có sự hỗ trợ của mật.

Các lipit phức tạp, như photphatit chẳng hạn, bị thủy phân nhờ tác dụng của nhiều loại enzim và cho nhiều loại sản phẩm song chủ yếu vẫn là glixerol và axit béo.

2. Chuyển hóa glixerol

Nhờ có axit adenosintriphotphoric (ATP) và các enzim, glixerol được chuyển hóa thành glixerol–3–photphat, rồi bị oxi hóa thành glixeranđehit–3–photphat :

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Glixerol *Glixerol–3–photphat* *Glixeranđehit–3– photphat*

Sản phẩm sinh ra được chuyển hóa tiếp nữa trong quá trình đường phân (glycolysis) và chu trình Krep (xem hình 19.3) để cuối cùng tạo thành CO_2, H_2O và giải phóng năng lượng, hoặc bằng một quá trình ngược với đường phân để tổng hợp gluxit và các "thức ăn" khác.

3. Oxi hóa axit béo

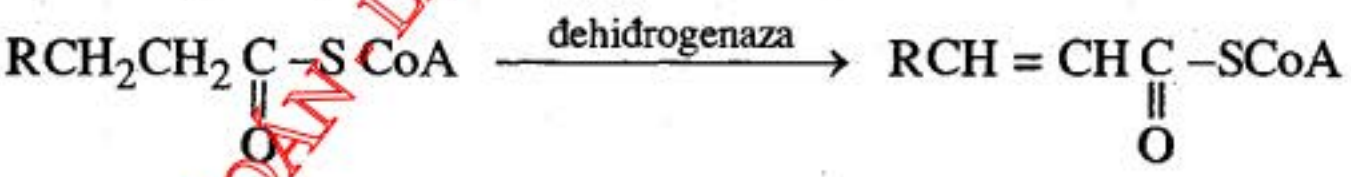
Các axit béo bị oxi hóa β làm ngắn bớt dần từng đoạn hai nguyên tử cacbon (gồm nhóm COOH và Cα) theo một quá trình nhiều giai đoạn :

a) Axit béo được *hoạt hóa* bằng cách chuyển thành CoA–thio–este với sự tham gia của coenzim A (kí hiệu HS–CoA) và axit ađenosin triphotphoric (ATP) :

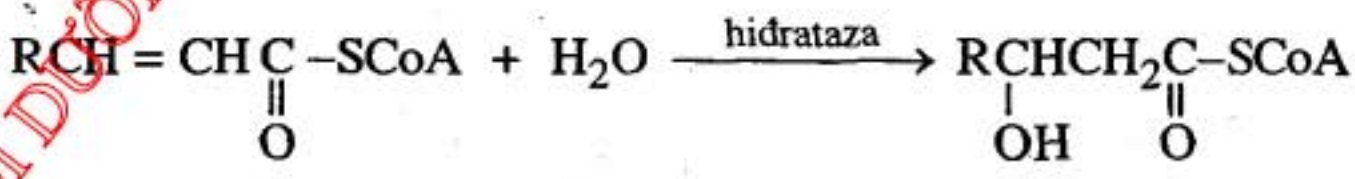
Axit béo *CoenzimA* *Axyl coenzimA*

Phản ứng trên được xúc tác bởi enzim axyl–CoA sintetaza.

b) Axyl coenzim A được *đehiđro hóa* nhờ enzim axyl–CoA đehiđrogenaza :



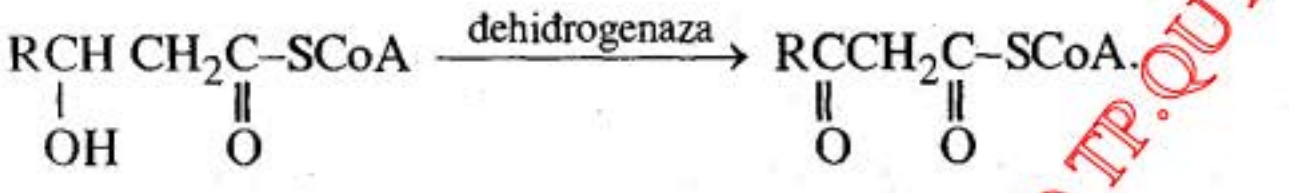
c) Sản phẩm sinh ra ở trên có cấu hình *trans* được *cộng nước* thành dẫn xuất hiđroxi có cấu hình L :



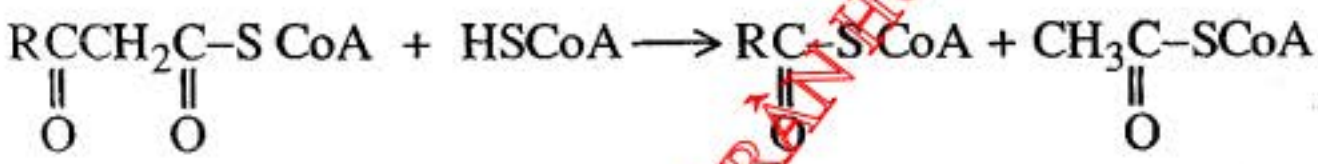
BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Enzim xúc tác cho phản ứng cộng nước đó là enoyl–CoA hidrataza.

d) Nhóm β–OH được *đehiđro hóa* thành nhóm cacbonyl nhờ enzim β–hiđroxi–CoA đehiđrogenaza sinh ra β–xeto–axetyl CoA este :



e) Sau cùng , với sự tham gia của một phân tử coenzim A khác sẽ tách ra hai cacbon ở dạng axetyl CoA. Quá trình này được xúc tác bởi enzim β–xetothiolaza :

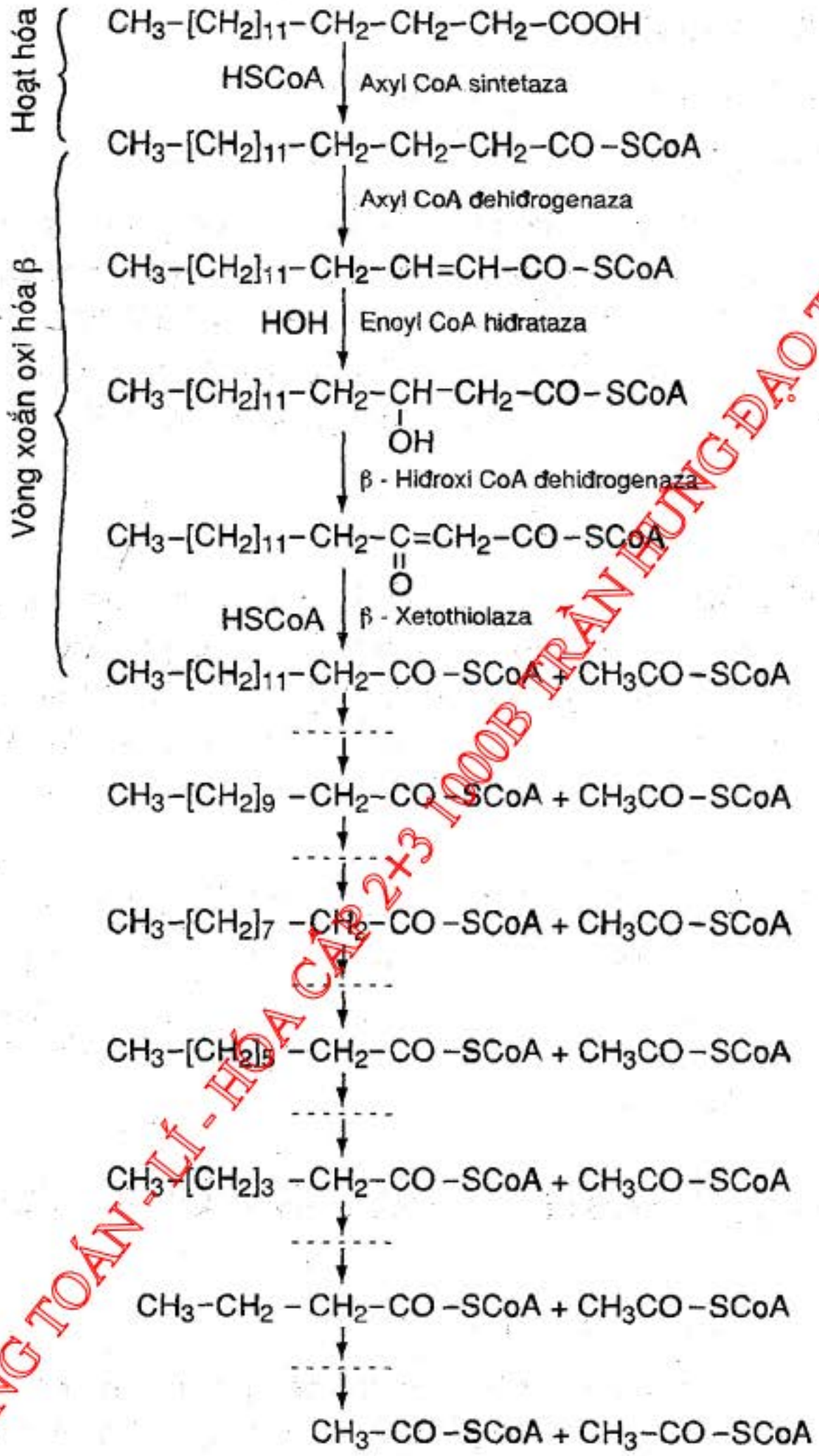


Kết quả là qua chuỗi các phản ứng trên phân tử axit béo bị oxi hóa thành axyl CoA có mạch cacbon ngắn bớt 2 so với axyl CoA khởi đầu.

Axyl CoA mới hình thành lại bị oxi hóa β để giảm bớt hai cacbon nữa và cứ thế tiếp diễn để giảm dần từng 2C một. Ví dụ sơ đồ oxi hóa β của axit panmitic ở hình 19.4.

Các axit không no cũng bị oxi hóa β qua một số vòng xoắn oxi hóa sẽ sinh ra phân tử axyl CoA chứa nối đôi ở vị trí β, γ ; phân tử này sẽ đồng phân hóa thành dạng có nối đôi ở vị trí α,β rồi tiếp tục tham gia oxi hóa β bình thường.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Hình 19.4. *Sơ đồ oxi hóa β của axit panmitic*

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ - HÓA CA 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

II – SINH TỔNG HỢP LIPIT

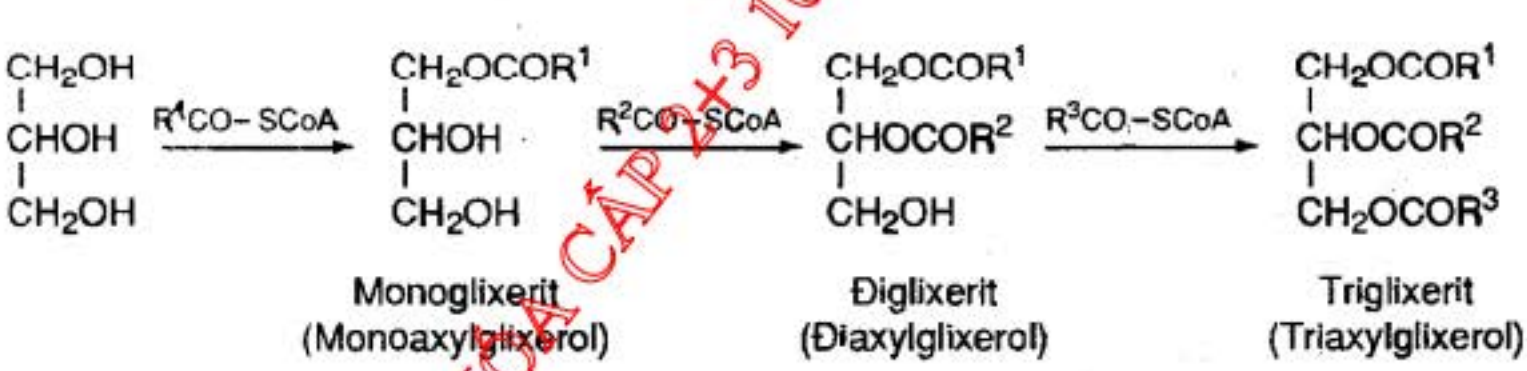
Lipit được tổng hợp từ axit béo và glixerol.

1. Tổng hợp axit béo

Nhiều tổ chức của cơ thể có thể tổng hợp được axit béo. Đây là quá trình phức tạp gồm nhiều giai đoạn xuất phát từ axetyl coenzim A (CH_3 – COSCoA), có đi qua malonyl coenzim A (HOOC – CH_2 – CO – SCoA). Mỗi quá trình đó làm tăng mạch cacbon thêm 2 C và lặp đi lặp lại nhiều lần cho tới khi đạt được axit với số cacbon nhất định.

2. Tổng hợp glixerit

Các chất chính tham gia vào quá trình tổng hợp glixerit là glixerol-–3–photphat (sinh ra từ glixerol bằng phản ứng photphoryl phân) và protein mang axyl (sinh ra từ axetyl coenzim A khi có mặt enzim axetyl transaxetylaza). Sơ đồ đơn giản nhất về tổng hợp glixerit như sau :



§19.4 SỰ CHUYỂN HÓA PROTEIN TRONG CƠ THỂ

I – THỦY PHÂN VÀ HẤP THỤ

Cơ thể người và động vật bậc cao không có khả năng hấp thụ và bài tiết nitơ ở dạng phân tử, mà phải dùng nguồn nitơ độc nhất là thức ăn chứa nitơ như protein. Protein chỉ được hấp thụ sau khi đã được thủy phân thành aminoaxit.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Ở dạ dày, môi trường axit và sự có mặt của các enzim thủy phân của dịch vị là những điều kiện thuận lợi cho sự thủy phân protein. Enzim tripsin tác động có chọn lọc vào một số liên kết peptit làm cho phân tử protein bị cắt không hoàn toàn thành một hỗn hợp peptit.

Ở ruột, dịch tụy tiết ra các đạng không hoạt động của enzim là tripsinogen, chimotripsinogen và procacboxipeptiđaza. Những dạng này được chuyển hóa thành các enzim tương ứng là tripsin, chimotripsin và cacboxipeptiđaza để xúc tác cho sự thủy phân protein một cách sâu sắc hơn (xem §18.2), như phân cắt các liên kết peptit ở sau Tyr, Trp, Lys và ở aminoaxit đầu C. Ngoài ra dịch niêm mạc ruột còn chứa enzim aminopeptiđaza có tác đụng phân cắt liên kết peptit ở aminoaxit đầu N.

Dưới tác động tổng hợp của các enzim, phân tử protein bị thủy phân hoàn toàn thành các aminoaxit để được hấp thụ qua thành ruột, rồi theo máu đi về gan, đi tới các mô và tế bào. Các aminoaxit này là những nguyên liệu để tổng hợp protein, ngoài ra còn được dùng làm nguồn cung cấp năng lượng cho cơ thể.

II – CHUYỂN HÓA AMINOAXIT

Trong cơ thể, các aminoaxit tham gia vào một số quá trình chuyển hóa khác nhau dẫn đến một số sản phẩm có thể đi vào chu trình Krep.

1. Các phản ứng liên quan đến sự tách nhóm amino

a) Đeamin hóa – oxi hóa

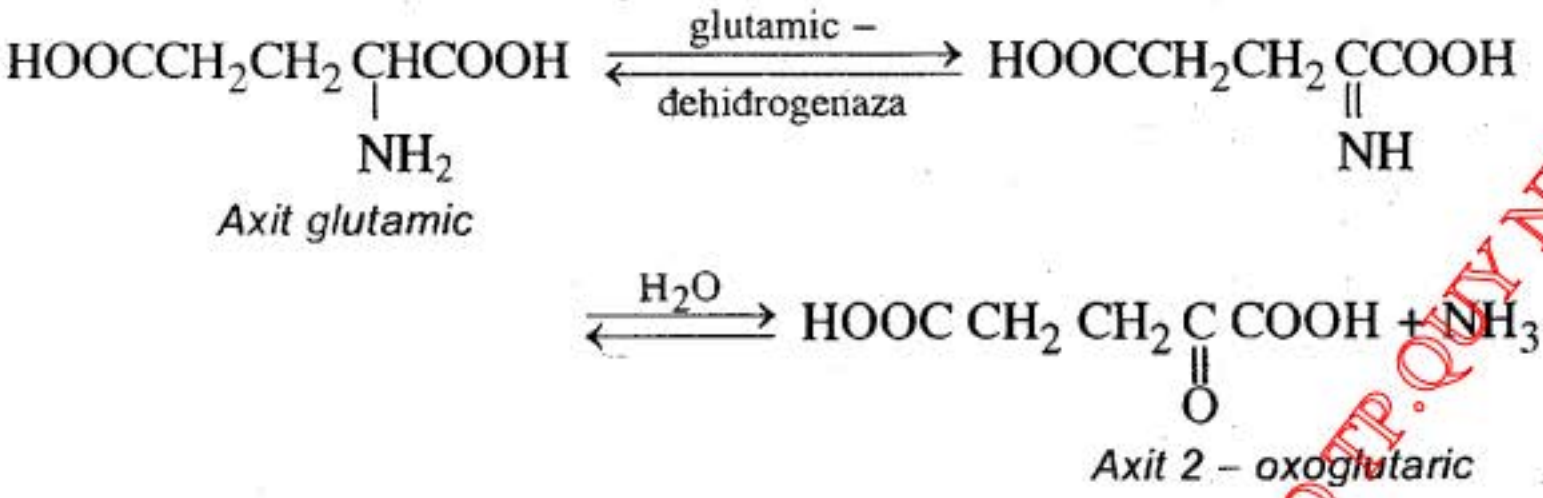
Nhờ có các enzim aminoaxit oxiđaza, aminoaxit được chuyển hóa thành α–xetoaxit đi qua chất trung gian là iminoaxit :

$$R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH \xrightarrow{-2H} R{-}\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{C}}{-}COOH \xrightarrow{H_2O} R{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}COOH + NH_3$$

Aminoaxit *Iminoaxit* *Xetoaxit*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Ví dụ :

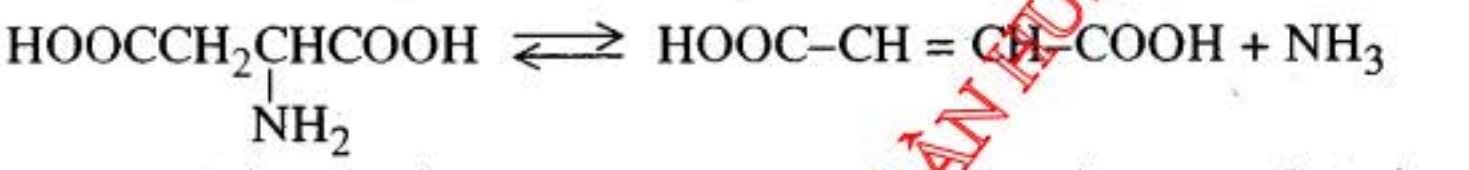


Axit glutamic

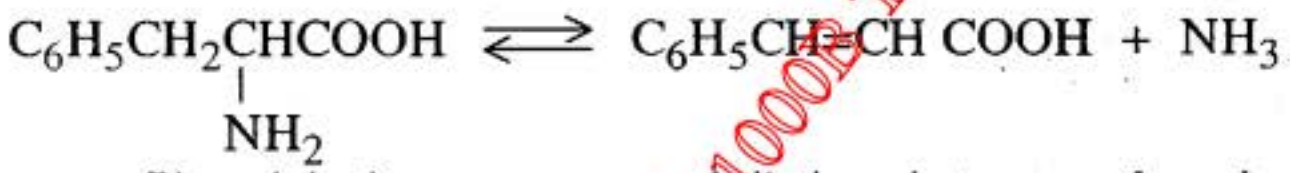
Axit 2 – oxoglutaric

b) Đeamin hóa không oxi hóa

Phản ứng được xúc tác bởi enzim amioaxit–amoniac–liaza sinh ra axit không no và NH_3. Ví dụ :



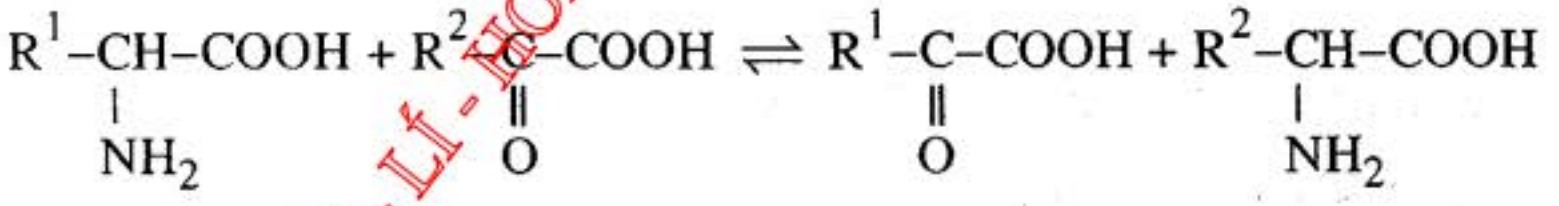
Axit aspactic *Axit fumaric* *Amoniac*



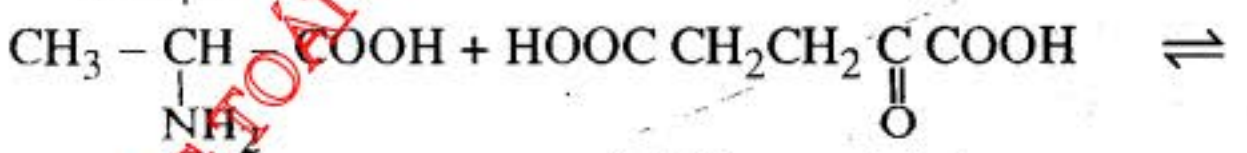
Phenylalanin *Axit xinamic* *Amoniac*

c) Trao đổi nhóm amino

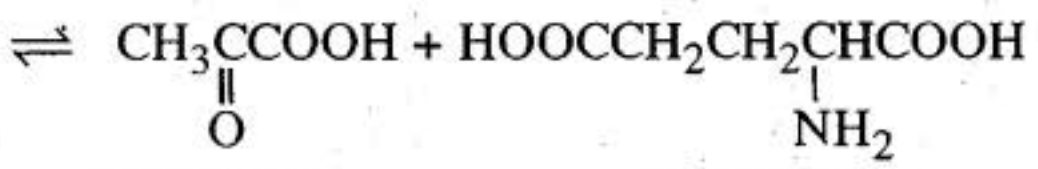
Khi có mặt enzim transaminaza hoặc aminotransferaza aminoaxit và xetoaxit trao đổi nhóm amino để sinh ra aminoaxit mới và xetoaxit mới :



Ví dụ :



Alanin *Axit 2 – oxoglutaric*

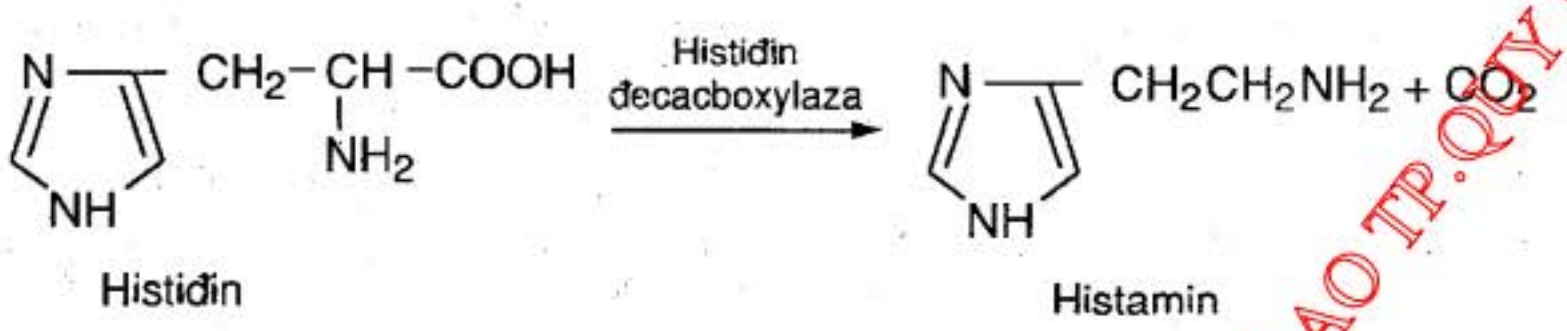


Axit piruvic *Axit glutamic*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

2. Phản ứng tách nhóm cacboxyl hay là đecacboxyl hóa

Enzim aminoaxit đecacboxylaza xúc tác cho phản ứng giải phóng CO_2 từ phân tử aminoaxit. Ví đụ :



Histiđin — Histamin

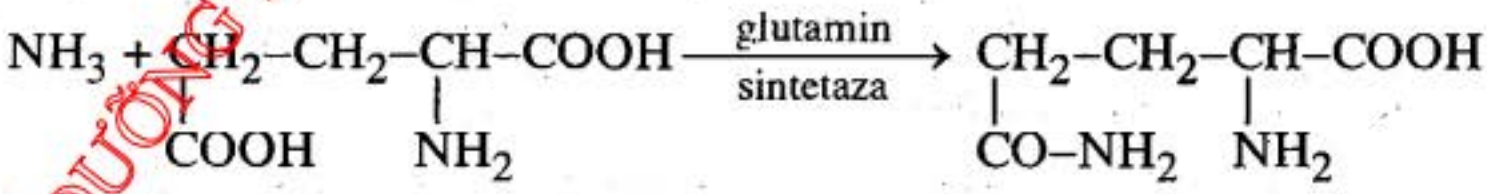
Bằng phản ứng đecacboxyl hóa các aminoaxit cho ta sản phẩm tương ứng như sau :

Aminoaxit	Sản phẩm đecacboxyl hóa	Amoniaxit	Sản phẩm đecacboxyl hóa
Serin	Etanolamin	Axit glutamic	Axit γ–aminobutiric
Threonin	Propanolamin	Tyrosin	Tyramin
Cystein	β – Mecaptoetylamin	Triptophan	Triptamin
Axit aspactic	β – Alanin	6–Hiđroxi–triptophan	Serotonin

3. Chuyển hóa các sản phẩm cuối cùng của sự phân giải aminoaxit

Nước, khí cacbonic và amoniac là những sản phẩm cuối cùng của sự phân giải aminoaxit. Nước đi vào quá trình trao đổi chung ; khí cacbonic được thải ra ngoài cơ thể, còn amoniac nếu tích tụ nhiều sẽ rất độc đối với cơ thể nên cần được chuyển hóa đi bằng những con đường khác nhau.

a) Amit hóa axit aminođicacboxylic. Ví dụ :



Axit glutamic — *Glutamin (không độc)*

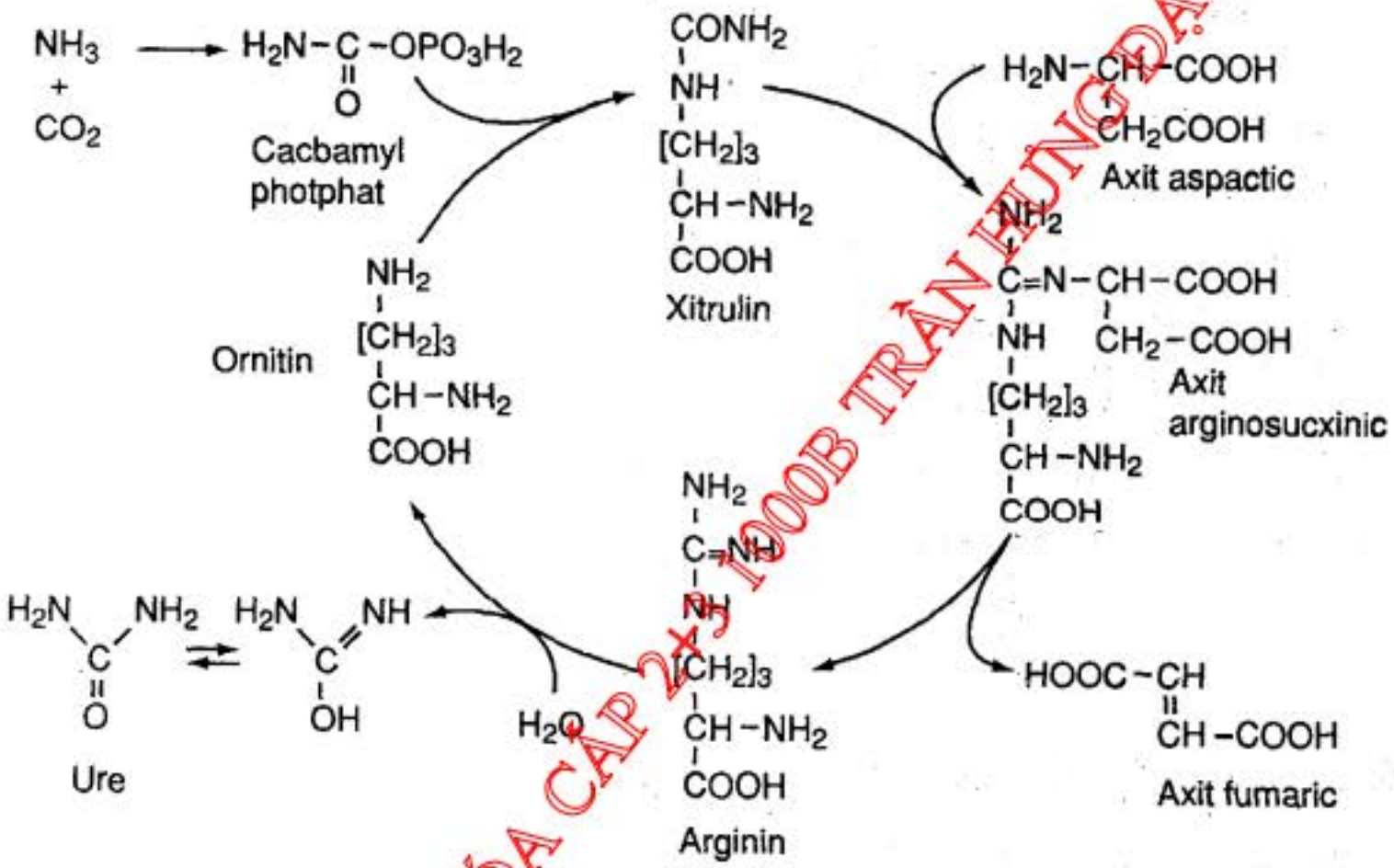
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Ure hóa CO_2 :

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow O{=}C(NH_2)_2 + H_2O$$

Quá trình tổng hợp ure từ amoniac và khí cacbonic bắt đầu bằng bước tạo thành cacbamyl photphat $H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OPO_3H_2$ được xúc tác

bởi enzim cacbamyl photphat sintetaza. Sau đó cacbamyl photphat đi vào chu trình tổng hợp ure (xem hình 19.5).



Hình 19.5. Chu trình tổng hợp ure

Ngoài những quá trình cơ bản phân giải aminoaxit như đã nêu, các aminoaxit còn tham gia những chuyển hóa riêng.

III – SINH TỔNG HỢP AMINOAXIT VÀ PROTEIN

1. Sinh tổng hợp aminoaxit

Aminoaxit giữ vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất vì chúng là những nguồn để tạo ra protein. Khả năng tổng hợp aminoaxit

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO

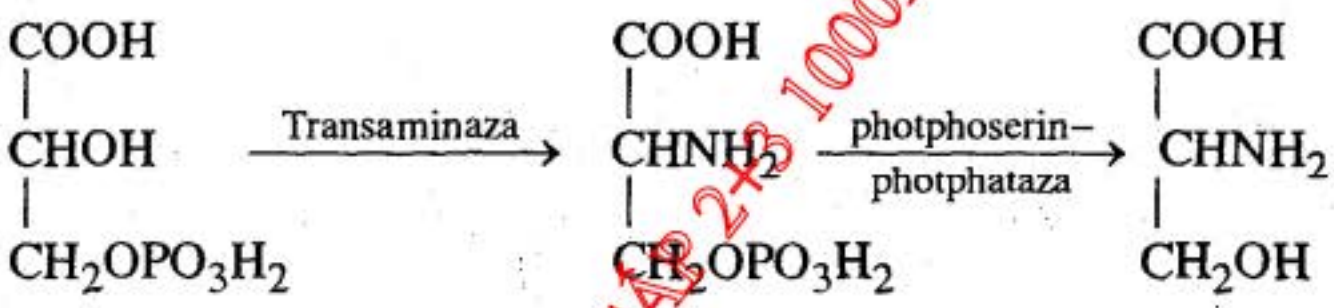
bởi các cơ thể khác nhau cũng rất khác nhau. Chẳng hạn người và chuột bạch có thể tổng hợp được 10 trong tổng số 20 aminoaxit cơ bản cần thiết cho quá trình sinh tổng hợp protein ; những aminoaxit còn lại được gọi là aminoaxit không thể thay thế thì phải lấy từ nguồn thức ăn bên ngoài.

Thực vật bậc cao có khả năng tổng hợp được tất cả các aminoaxit cần cho sự tổng hợp protein từ nguồn nitơ là muối amoni và muối nitrat. Các vi khuẩn cộng sinh nằm ở các nốt sần của cây họ đậu có thể sử dụng nitơ của khí quyển để tổng hợp aminoaxit.

Một số lớn aminoaxit có trong thành phần protein có thể được tổng hợp từ các chất trung gian của quá trình đường phân glucozơ và chu trình Krep.

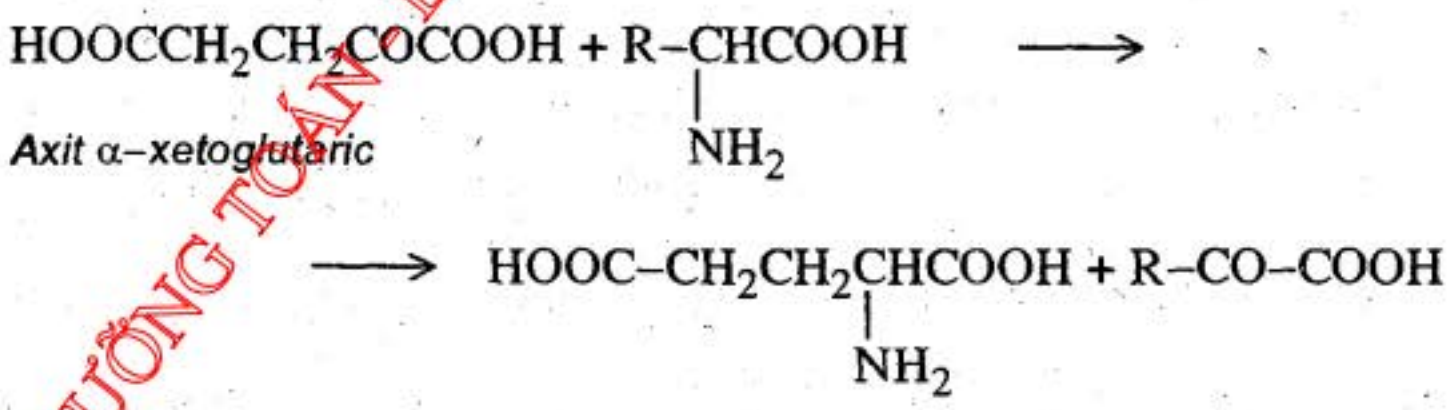
a) Từ axit 3–photphoglixeric tổng hợp serin, glyxin, cystein

Ví dụ :



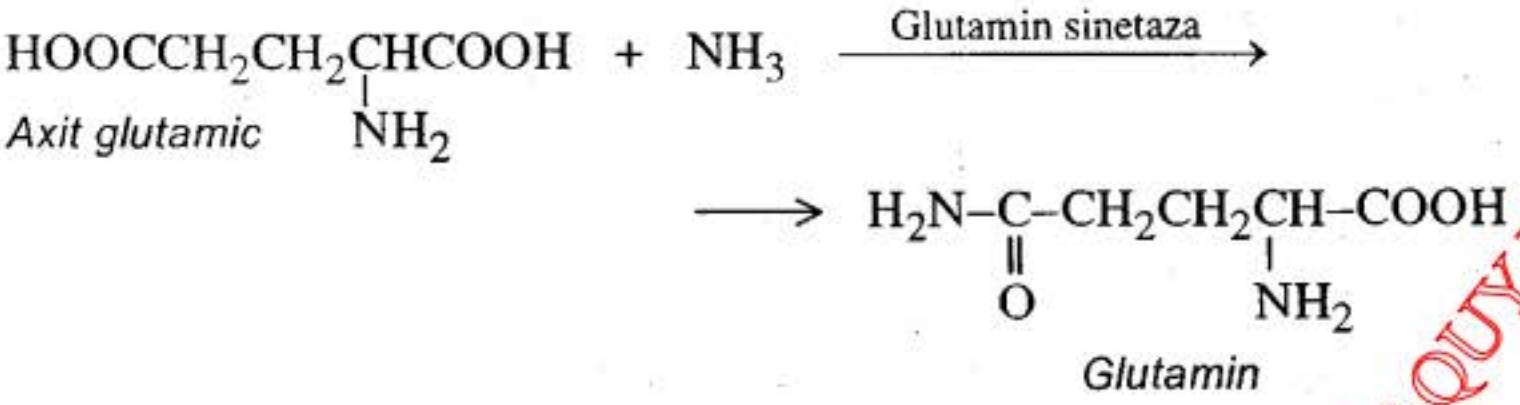
Axit 3–photphoglixeric *Serin*

b) Từ axit α–xetoglutaric tổng hợp axit glutamic, glutamin, prolin, arginin, lysin ... Ví dụ :



Axit α–xetoglutaric *Axit glutamic*

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CÁC 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



$$HOOCCH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH + NH_3 \xrightarrow{\text{Glutamin sinetaza}}$$

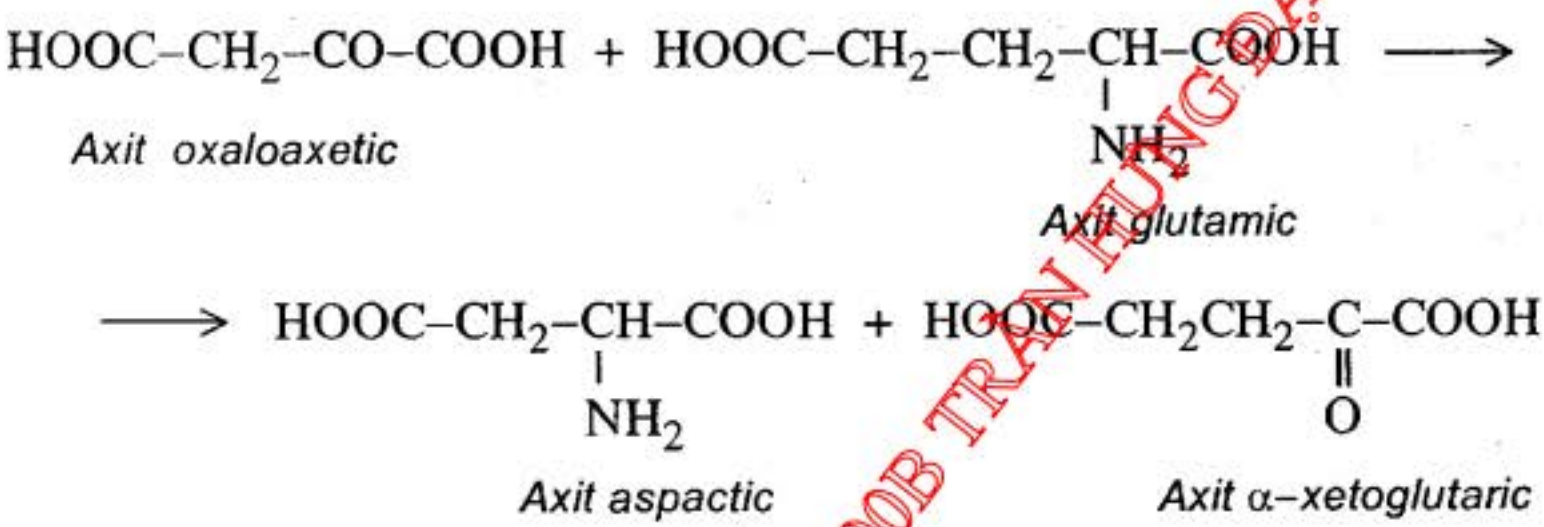
Axit glutamic

$$\longrightarrow H_2N-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH$$

Glutamin

c) Từ axit oxaloaxetic tổng hợp axit aspactic, asparagin, methionin, threonin, isoleuxin ... Ví dụ :

$$HOOC-CH_2-CO-COOH + HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH \longrightarrow$$



Axit oxaloaxetic *Axit glutamic*

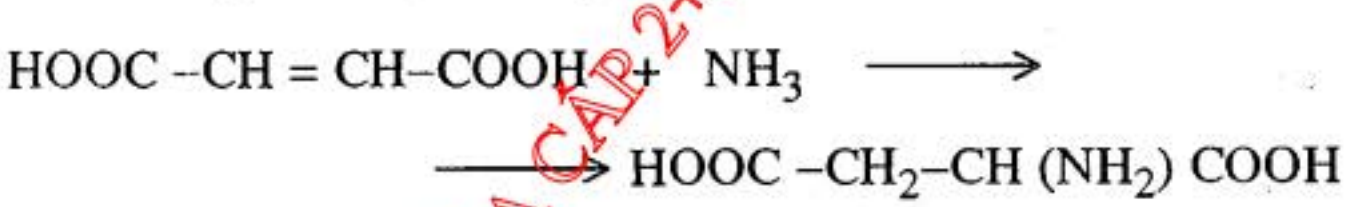
$$\longrightarrow HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH + HOOC-CH_2CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-COOH$$

Axit aspactic *Axit α–xetoglutaric*

Axit fumaric cũng có thể chuyển hóa trực tiếp thành axit aspactic nhờ enzim aspactaza (có trong một số vi khuẩn) :

$$HOOC-CH=CH-COOH + NH_3 \longrightarrow$$

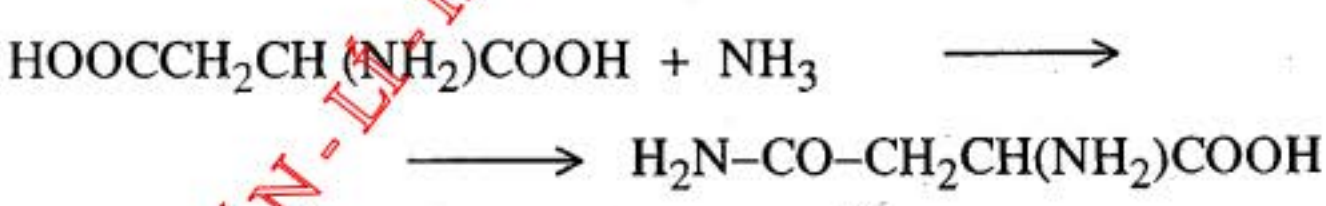
$$\longrightarrow HOOC-CH_2-CH(NH_2)COOH$$



Axit aspactic là nguồn cung cấp trực tiếp asparagin :

$$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH + NH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-CO-CH_2CH(NH_2)COOH$$

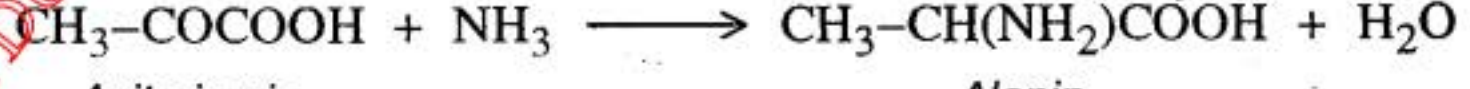


Enzim xúc tác cho phản ứng này là asparagin sintetaza.

d) Từ axit piruvic tổng hợp isoleuxin, valin, leuxin, alanin.

Ví dụ trong nhiều vi khuẩn xảy ra phản ứng amin hóa – khử hóa :

$$CH_3-COCOOH + NH_3 \longrightarrow CH_3-CH(NH_2)COOH + H_2O$$



Axit piruvic *Alanin*

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Trong cơ thể còn xảy ra phản ứng trao đổi nhóm amino :

$$CH_3–CO–COOH + HOOC–CH_2CH_2–CH(NH_2)–COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3–CH(NH_2)–COOH + HOOC–CH_2–CH_2–CO–COOH$$

Các aminoaxit chứa vòng thơm và dị vòng thơm như tyrosin, phenylalanin, triptophan... được tổng hợp từ axit photpho enolpiruvic và erythrozơ 4–photphat theo những quá trình nhiều giai đoạn khá phức tạp.

2. Sinh tổng hợp protein

Sinh tổng hợp protein là quá trình cực kì phức tạp diễn ra chủ yếu ở các riboxom, với sự tham gia của axit đeoxiribonucleic (ADN) và axit ribonucleic (ARN) :

$$ADN \xrightarrow{\text{sao mã}} ARN \xrightarrow{\text{dịch mã}} Protein$$

Ta biết rằng, dựa theo sự định khu và chức năng của ARN người ta phân biệt ba loại ARN :

– *ARN thông tin* (kí hiệu *m*ARN ; *m* xuất phát từ tiếng Anh *messenger)* truyền đạt các thông tin từ nhân tế bào tới các riboxom là nơi tổng hợp protein.

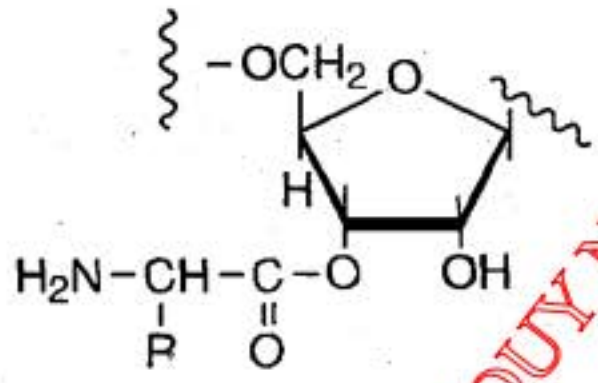
– *ARN vận chuyển* (kí hiệu *t*ARN ; *t* xuất phát từ tiếng Anh *transfer*) chuyên chở các aminoaxit đã được hoạt hóa tới các riboxom để tổng hợp protein.

– ARN riboxom (kí hiệu *r*ARN ; *r* : riboxom) là thành phần cấu tạo của riboxom. Mỗi riboxom gồm một hạt lớn (do 45 phân tử protein và ba phân tử *r*ARN kết hợp với nhau) và một hạt nhỏ (chứa 33 phân tử protein và một phân tử *r*ARN). Bình thường hai hạt đó tách rời nhau ; khi tổng hợp protein chúng ghép lại nhau, rồi lại tách rời ra.

Quá trình tổng hợp protein gồm bốn giai đoạn chính :

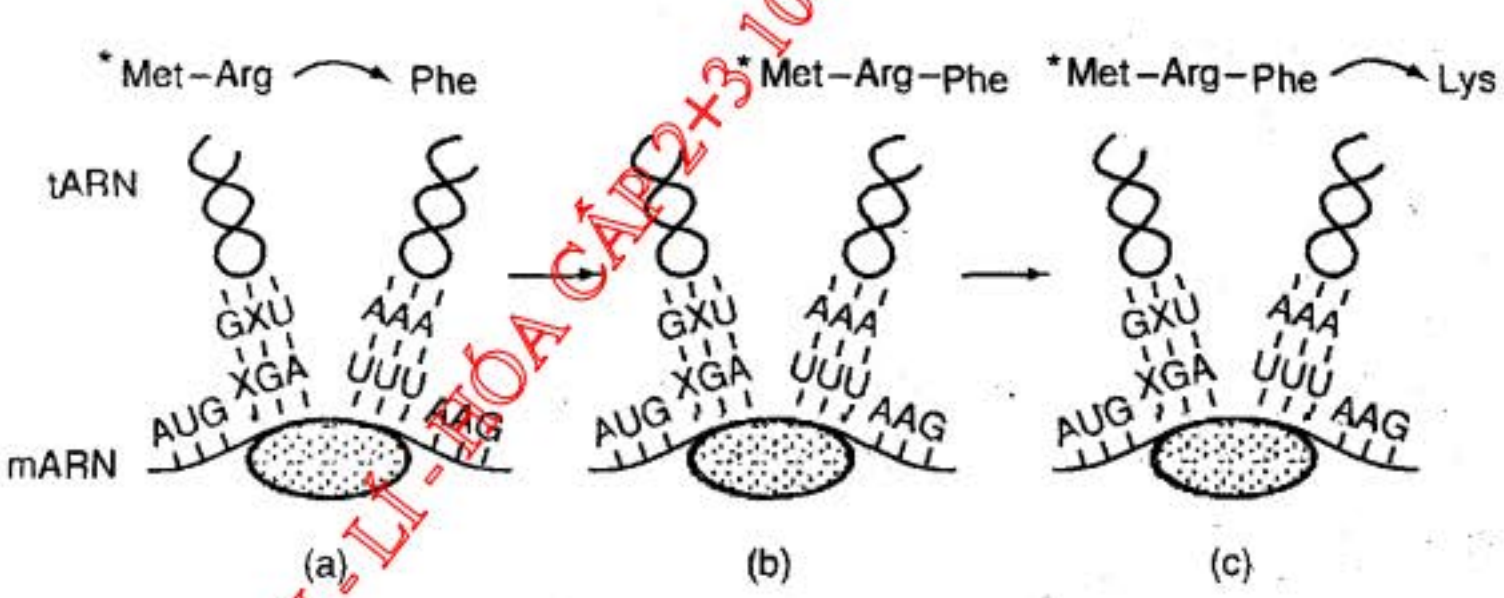
BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

1. Hoạt hóa aminoaxit : Nhờ có enzim đặc hiệu, các aminoaxit tự do trong tế bào chất liên kết với ATP trở thành aminoaxit hoạt động, tiếp theo nó sẽ liên kết với *t*ARN tạo nên sản phẩm aminoaxit – *tARN* nhờ liên kết este với đơn vị ribozơ của *t*ARN :



2. Vận chuyển các aminoaxit đã được hoạt hóa tới bề mặt của riboxom nhờ *t*ARN. Mỗi aminoaxit cần một *t*ARN riêng cho mình. Như vậy, quá trình tổng hợp protein cần bao nhiêu aminoaxit khác nhau thì cũng cần bấy nhiêu *t*ARN tương ứng.

3. Ngưng tụ các aminoaxit đã được hoạt hóa thành chuỗi peptit rồi thành protein : Tại riboxom các aminoaxit kết hợp với nhau theo một trình tự nhất định tạo nên protein đặc hiệu cho mỗi tế bào của cơ thể. Yếu tố quyết định trình tự sắp xếp các aminoaxit là *m*ARN. Ta có thể hình dung sự chuyển dịch riboxom và sự kết hợp các aminoaxit qua hình 19.6.



Hình 19.6. *Sơ đồ minh họa sự sinh tổng hợp protein.*

4. Chuỗi peptit mới sinh ra tách khỏi riboxom và giải phóng *t*ARN.

Quá trình tổng hợp protein như trên xảy ra cực kì nhanh. Chẳng hạn, đối với vi khuẩn ở 37°C, trong một giây, chuỗi peptit tăng từ 12 đến 17 aminoaxit. Như thế, để tổng hợp một phân tử protein chứa 300 đơn vị aminoaxit chỉ cần khoảng 20 giây.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Chương 20

CƠ SỞ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁCH PHÁT HIỆN VÀ NHẬN BIẾT CÁC CHẤT

Để xác định thành phần các chất phải tiến hành *phân tích định tính* với nhiệm vụ xác định sự có mặt của các phần tử (phân tử, ion, nguyên tử) trong đối tượng nghiên cứu. Sau đó phải phân tích định lượng nhằm xác định thành phần định lượng của từng cấu tử.

Thông thường các chất nghiên cứu đã được biết trước thành phần định tính, do đó nhiệm vụ chủ yếu của phân tích là tiến hành định lượng các chất.

Đối với mục đích học tập hóa học, để giúp người học nắm vững tính chất và phản ứng của các chất cũng như rèn luyện năng lực vận dụng kiến thức, phát triển tư duy hóa học, người ta thường sử dụng các bài tập phân tích định tính, từ các bài đơn giản nhận biết các chất nguyên chất cho đến các bài tập phức tạp hơn(phân biệt các chất khác nhau hoặc phát hiện các chất có trong một hỗn hợp nhiều chất khác nhau). Việc nắm vững những cơ sở của phân tích định tính sẽ giúp người học giải quyết dễ dàng các loại bài tập nói trên.

Để tiến hành phân tích định tính có thể sử dụng các phương pháp hóa học cũng như các phương pháp hóa lí và vật lí. Trong phạm vi chương này chỉ trình bày một số nguyên tắc của phép phân tích định tính hóa học.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

§20–1. NHỮNG CƠ SỞ CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

I – NGUYÊN TẮC CHUNG

Nhiệm vụ của phân tích định tính là :

– Xác định bản chất của chất nghiên cứu (thuộc loại hợp chất nào, cấu tạo từ những phần tử nào).

– Kiểm tra sự có mặt của một số phần tử đã được giả định có trong đối tượng nghiên cứu.

Để giải quyết nhiệm vụ thứ nhất phải tiến hành theo một số *sơ đồ phân tích hệ thống*, trong đó chúng ta sử dụng các thuốc thử cho phép phân loại đối tượng nghiên cứu thành từng nhóm, từng phân nhóm chất khác nhau và cuối cùng dùng các phản ứng đặc trưng để phát hiện từng chất riêng lẻ.

Để giải quyết nhiệm vụ thứ hai có thể dùng phương pháp *phân tích riêng phần* với việc sử dụng một số thuốc thử đặc trưng cho từng chất mà không cần tách các chất khác cùng có mặt trong đối tượng phân tích.

Thông thường chúng ta biết được nguồn gốc của chất cần phân tích do đó có thể phán đoán định hướng loại chất cần xác định (kim loại, phi kim, axit, bazơ, muối v.v...), bởi vậy nhiệm vụ của phân tích định tính là kiểm tra và xác nhận sự có mặt của các cấu tử theo dự đoán.

1. Tín hiệu phân tích

Để phát hiện một cấu tử nào đó có trong chất phân tích người ta thường dựa vào một số tín hiệu vật lí đặc trưng cho mỗi cấu tử. Các tín hiệu đó có thể là :

a) Tín hiệu riêng của chất phân tích

Bao gồm :

– Trạng thái kết hợp của chất (là chất rắn, lỏng, khí ở nhiệt độ, áp suất xác định).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– Độ tan trong các dung môi.

– Mùi, vị

– Màu sắc

– Khối lượng riêng, chiết suất, độ dẫn điện, màu ngọn lửa v.v... Ví dụ, ở nhiệt độ thường clo là chất khí, màu vàng lục, tan trong nước, trong kiềm, có mùi xốc, iot là chất rắn, thăng hoa cho hơi màu tím, ít tan trong nước, tan trong một số dung môi hữu cơ (benzen, clorofom v.v...) cho dung dịch màu tím; các muối đồng có màu xanh lam; kali pemaganat có màu tím; các muối natri cho ngọn lửa đèn khí màu vàng v.v...

Chú ý rằng, các tín hiệu riêng này nói chung không nhiều và ít khi hoàn toàn đặc trưng.

b) Tín hiệu vật lí kèm theo các phản ứng hóa học là loại tín hiệu quan trọng; bởi vì có thể cấu tử phân tích không có tín hiệu đặc trưng, nhưng bằng một số phản ứng hóa học được chọn lựa thích hợp thì ta được tín hiệu đặc trưng giúp phát hiện cấu tử cần xác định. Muốn đạt được mục đích này tín hiệu xuất hiện phải đủ nhạy để cho phép nhận biết được, phải rõ và phải chọn lọc, nghĩa là trong cùng điều kiện thực nghiệm thì chỉ duy nhất cấu tử xác định cho tín hiệu này. Cũng như trên các tín hiệu đặc trưng có thể là :

– Sự thay đổi trạng thái kết hợp : Sự xuất hiện kết tủa ít tan, sự xuất hiện chất khí, sự hòa tan một số chất rắn hoặc một kết tủa vừa tạo thành v.v...

– Sự thay đổi màu sắc của dung dịch.

Ví dụ, dung dịch $MgCl_2$ (không màu) không có tín hiệu đặc trưng. Nếu cho ít giọt dung dịch NaOH, hoặc NH_3 vào thì được kết tủa $Mg(OH)_2$ màu trắng hoặc nếu cho vài giọt $AgNO_3$ cũng được kết tủa màu trắng của AgCl. Cả hai phản ứng vừa nêu xác nhận sự có mặt của các ion Mg^{2+} và Cl^- trong dung dịch $MgCl_2$.

2. Thuốc thử phân tích

Các hóa chất dùng để phản ứng với chất phân tích được gọi là các thuốc thử. Có hai loại thuốc thử :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 23 3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thuốc thử nhóm là thuốc thử phản ứng được với một nhóm chất nhất định. Thuốc thử nhóm cho phép tách các chất thành từng nhóm. Ví dụ, khi phân tích hỗn hợp kim loại Ag, Fe, Cu, Mg, Zn thì HCl là thuốc thử nhóm vì cho phép tách hỗn hợp phân tích thành hai nhóm : nhóm 1 gồm Cu và Ag không tan trong HCl nhóm 2 gồm Fe, Mg, Zn tan trong HCl cho các muối $FeCl_2$, $MgCl_2$ và $ZnCl_2$.

Thuốc thử đặc trưng là thuốc thử trong điều kiện thực nghiệm nhất định chỉ phản ứng với một cấu tử nào đó tạo ra tín hiệu đặc trưng giúp phát hiện cấu tử đó.

Cần nhớ rằng tùy điều kiện của bài toán mà thuốc thử đặc trưng có thể thay đổi.

Ví dụ, để phân biệt NaCl với $MgCl_2$ thì NaOH và NH_3 đều có thể được dùng làm thuốc thử đặc trưng, vì cả hai thuốc thử đều cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$ với $MgCl_2$ trong khi với NaCl không có phản ứng. Còn để phân biệt $AlCl_3$ và $MgCl_2$ thì chỉ được dùng NaOH làm thuốc thử vì NaOH tạo với $AlCl_3$ kết tủa tan trong NaOH dư, trong khi NH_3 lại tạo kết tủa với cả hai chất.

3. Phương pháp phân tích

a) Chất phân tích là chất nguyên chất

Cần sử dụng các thuốc thử đặc trưng, cho tín hiệu rõ đối với từng cấu tử.

b) Chất phân tích là hỗn hợp của nhiều chất

– Trong trường hợp đơn giản có thể sử dụng các thuốc thử đặc trưng để phát hiện từng cấu tử riêng lẻ, nếu các chất không cản trở lẫn nhau.

– Trong trường hợp phức tạp phải dùng phương pháp phân tích hệ thống : dùng thuốc thử nhóm phát hiện và tách từng nhóm, từng phân nhóm ra và dùng thuốc thử đặc trưng để phát hiện từng cấu tử riêng lẻ.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Ví dụ, để phát hiện các ion trong hỗn hợp Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} có thể dùng thuốc thử nhóm là NaOH để tách các ion thành hai nhóm : *nhóm 1* gồm Al^{3+}, Zn^{2+} tồn tại trong dung dịch dưới dạng AlO_2^-, ZnO_2^{2-}, *nhóm 2* tồn tại dưới dạng kết tủa $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$. Sau đó dùng NH_4Cl khi đun nóng để tách và phát hiện nhôm dưới dạng kết tủa $Al(OH)_3$. Kẽm tồn tại trong dung dịch ở dạng phức chất $Zn(NH_3)_4^{2+}$ được phát hiện tiếp ví dụ bằng H_2S (tạo kết tủa ZnS màu trắng). Dùng NH_3 dư để phát hiện và tách đồng dưới dạng ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ màu xanh đậm, còn lại $Fe(OH)_3$ màu nâu đỏ không tan trong NH_3.

Quá trình phân tích nói trên được trình bày dưới dạng sơ đồ như sau:

Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}

+ NaOH dư

↓ *(kết tủa)*(*) | *(dung dịch)*

$Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ | AlO_2^- , ZnO_2^{2-}

+ NH_3 dư | + NH_4Cl, t^o

$Cu(NH_3)_4^{2+}$ | $Fe(OH)_3$ | $Al(OH)_3$ | $Zn(NH_3)_4^{2+}$

dung dịch màu xanh đậm | *kết tủa màu đỏ nâu* | *màu trắng keo* | $+H_2S$

↓

ZnS

trắng

(*) Quy ước : gạch đứng (|) chỉ dung dịch, còn kí hiệu (↓) chỉ chất ở trạng thái kết tủa.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

4. Kĩ thuật thực nghiệm

Để tiến hành thực nghiệm phân tích và nhận biết các chất người ta thường sử dụng các dụng cụ và kĩ thuật bán vi : tiến hành thực nghiệm với những lượng hóa chất tương đối nhỏ trong các dụng cụ thích hợp. Các kĩ thuật và dụng cụ để tiến hành phân tích đã có mô tả trong các sách chuyên khảo về hóa phân tích(*).

§20–2. PHÂN TÍCH CÁC CHẤT KHÍ

I – TÍNH CHẤT VÀ PHẢN ỨNG ĐẶC TRƯNG CỦA MỘT SỐ CHẤT KHÍ

1. Clo

Tính chất

– Khí màu vàng lục, mùi xốc.

– Tan nhiều trong nước (độ tan ở 25°C bằng 0,091 mol/l).

Dung dịch nước bão hòa có phản ứng axit :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+ + Cl^- ; \qquad K = 4{,}2.10^{-4}$$

– Clo oxi hóa được nhiều chất khử, ví dụ :

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$$

Cách nhận biết

– Dựa vào mùi xốc của khí.

– Hóa xanh giấy iot – hồ tinh bột (giấy tẩm dung dịch hỗn hợp KI và hồ tinh bột).

– Sục khí qua dung dịch KBr, sẽ có màu nâu của Br_2.

(*) Xem, Nguyễn Tinh Dung – Hóa học phân tích, phản ứng ion trong dung dịch nước, NXBGD Hà Nội, 2000, 2001, trang 26 đến 28.

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ - HÓA CẤP 2+3 43 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

2. HCl

Tính chất :

– Khí không màu, mùi xốc.

– Tan mạnh trong nước, do đó khí "bốc khói" trong không khí ẩm. Dung dịch HCl trong nước có phản ứng axit mạnh :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

– Phản ứng với khí NH_3 tạo ra NH_4Cl (rắn).

– Phản ứng với các dung dịch $AgNO_3$ ($Pb(NO_3)_2$) cho kết tủa AgCl ($PbCl_2$) màu trắng.

Cách nhận biết :

– Hóa đỏ giấy quỳ xanh ẩm.

– Có "khói" trắng ở đầu đũa thủy tinh đã nhúng vào dung dịch NH_3 đặc khi tiếp xúc với khí HCl.

– Hóa đục ở đầu đũa thủy tinh đã nhúng vào dung dịch $AgNO_3$ (hoặc $Pb(NO_3)_2$).

3. SO_2

Tính chất

– Khí không màu, mùi xốc.

– Tan nhiều trong nước (độ tan ở 25°C : 1,37 mol/l).

Dung dịch SO_2 tan trong nước có phản ứng axit :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ ; \qquad Ka1 = 1,74.10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ ; \qquad Ka2 = 6,2.10^{-8}$$

– SO_2 khử được nhiều chất oxi hóa : làm mất màu các dung dịch $KMnO_4$, Br_2 , I_2...

– SO_2 oxi hóa được H_2S.

– SO_2 tạo được kết tủa với các dung dịch $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$. Kết tủa tan trong thuốc thử dư.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100GB TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Cách nhận biết :

– Hóa đỏ giấy quỳ xanh ẩm.

– Sục khí SO_2 qua các dung dịch $KMnO_4$, nước brom, nước iot. Các dung dịch này sẽ bị nhạt màu.

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow 2Br^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$$

– Sục khí qua dung dịch nước vôi trong : mới đầu dung dịch hóa đục ($\downarrow CaSO_3$) sau đó khi có dư SO_2 dung dịch lại trong suốt ($Ca(HSO_3)_2$).

$$SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O$$

$$CaSO_3\downarrow + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HSO_3^-$$

4. H_2S

Tính chất

– Khí không màu, mùi trứng thối.

– Tan nhiều trong nước (độ tan ở nhiệt độ thường = 0,1M). Dung dịch bão hòa H_2S có phản ứng axit yếu (pH = 4).

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad Ka_1 = 10^{-7,02}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad Ka_2 = 10^{-12,9}$$

– H_2S có tính khử mạnh : Làm mất màu các dung dịch $KMnO_4$, Br_2, I_2.

$$H_2S + Br_2 \rightarrow S\downarrow + 2H^+ + 2Br^-$$

– H_2S tạo được kết tủa có màu với nhiều ion kim loại : PbS; CuS ; Ag_2S ; HgS (đen) ; CdS (vàng) ; ZnS (trắng) v.v...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Cách nhận biết :

– Dựa vào mùi trứng thối đặc trưng.

– Hóa đen giấy tẩm axetat chì :

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

– Sục khí qua các dung dịch ($KMnO_4 + H_2SO_4$); Br_2; I_2 : dung dịch bị mất màu, xuất hiện đục (do S).

5. NH_3

Tính chất

– Khí không màu, mùi khai.

– Tan mạnh trong nước cho phản ứng bazơ :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \; ; \; K_b = 1{,}74.10^{-5}$$

(pH của dung dịch NH_3 1M cỡ 11,6)

Cách nhận biết :

- Dựa vào mùi khai đặc trưng.

– Hóa xanh giấy quỳ tím ẩm.

– Tạo khói trắng khi tiếp xúc với đũa thủy tinh đã nhúng vào dung dịch HCl đặc (xem phần HCl).

6. NO_2

Tính chất

– Khí màu đỏ nâu, mùi xốc.

– Tác dụng với nước cho phản ứng axit :

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + H^+ + NO_3^-$$

(khi đun nóng : $3HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O$)

Cách nhận biết : Dựa vào màu nâu của khí.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

7. NO

Tính chất

– Khí không màu, không mùi, ít tan trong nước.

– Bị oxi hóa dễ dàng trong không khí tạo ra NO_2.

Cách nhận biết :

– Dựa vào sự hóa nâu trong không khí (do tạo thành NO_2).

8. CO_2

Tính chất

– Khí không màu, không mùi, nặng hơn không khí.

– Tan trong nước (độ tan ở 25°C, Po_2 = 1at bằng 3.10^{-2}M). Dung dịch CO_2 trong nước có phản ứng axit yếu :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+; \qquad Ka1 = 10^{-6,35}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+; \qquad Ka2 = 10^{-10,33}$$

pH của dung dịch bão hòa CO_2 trong nước ≈ 4,0

– CO_2 tạo được kết tủa với dung dịch hiđroxit kim loại kiềm thổ ($Ca(OH)_2$; $Ba(OH)_2$) do tạo thành muối cacbonat ít tan.

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow_{\text{trắng}} + H_2O$$

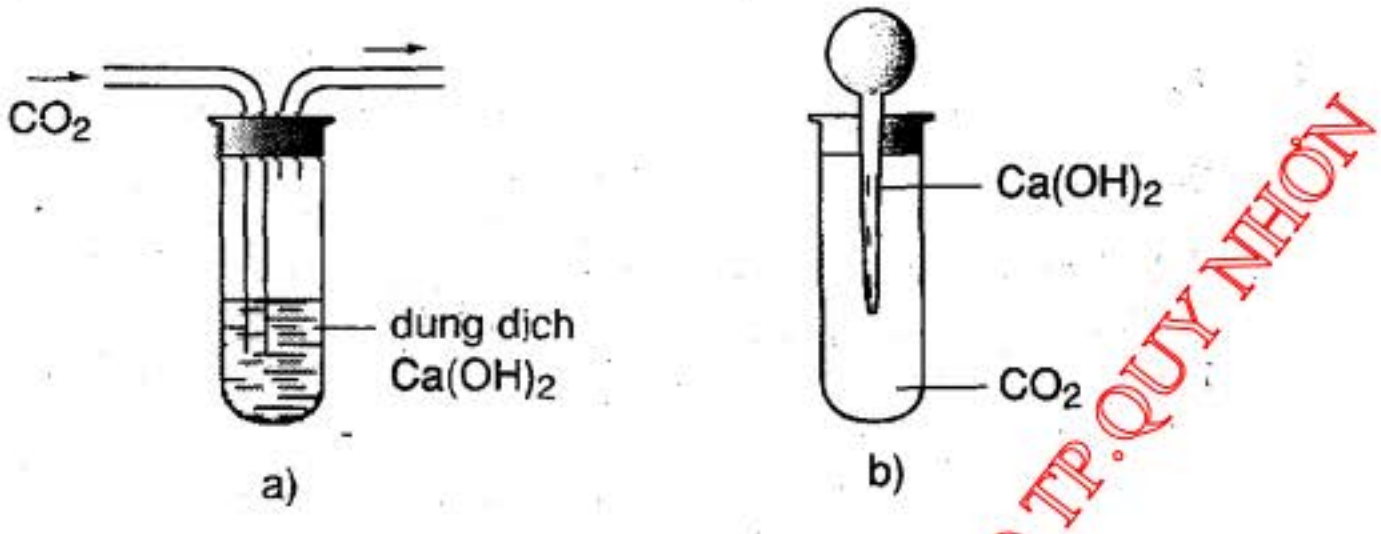
– Kết tủa tan trong CO_2 dư :

$$CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Cách nhận biết :

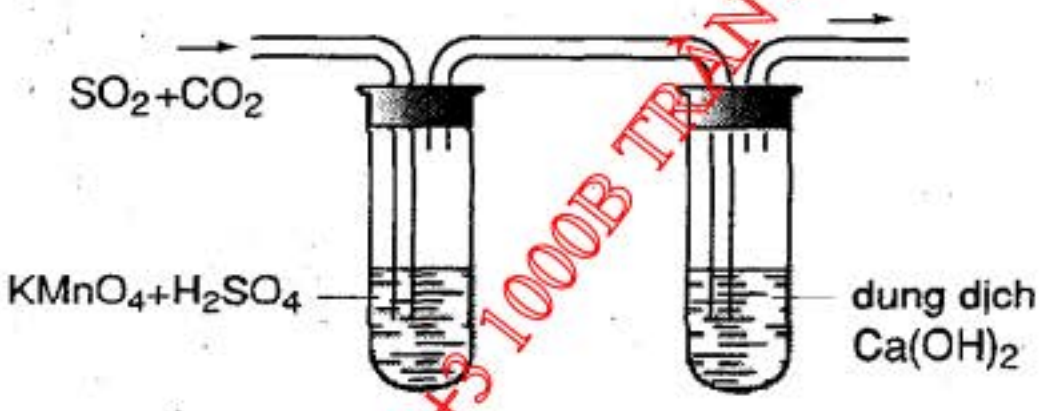
Cho CO_2 sục qua nước vôi : nước vôi hóa đục (xem hình (20.1a) hoặc cho ống nhỏ giọt có bóp cao su chứa dung dịch $Ca(OH)_2$ tiếp xúc với khí CO_2. Dung dịch trong ống nhỏ giọt sẽ hóa đục (xem hình 20.1b).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Hình 20.1. Dụng cụ thử CO_2

Trong trường hợp khí CO_2 lẫn SO_2 thì mới đầu phải cho khí sục qua dung dịch hỗn hợp $KMnO_4$ và H_2SO_4 để giữ lại hết SO_2, sau đó mới cho khí đi qua nước vôi (hình 20.2).



Hình 20.2. Thử CO_2 khi khí CO_2 có lẫn SO_2

9. CO

Tính chất

– Khí không màu, ít tan trong nước ($S = 1,2.10^{-3}M$ ở 25^oC).

– Khử được một số chất oxi hóa.

$$CO + CuO \xrightarrow{t^o} Cu + CO_2\uparrow$$

Cách nhận biết :

– Cho khí đi qua ống đựng CuO khi đốt nóng, màu đen của CuO sẽ chuyển thành màu đỏ của Cu. Khí đi qua (CO_2) được phát hiện bằng thí nghiệm làm đục nước vôi.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

10. O_2

Tính chất

– Khí không mùi, ít tan trong nước (S = $1{,}2.10^{-3}$ M ở 25°C).

– Có khả năng duy trì sự cháy.

– Oxi hóa được nhiều chất :

$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$

(đỏ) *(đen)*

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

xanh rêu *đỏ nâu*

$$4Cu(NH_3)_2^+ + O_2 + 2H_2O + 8NH_3 \rightarrow 4Cu(NH_3)_4^{2+} + 4OH^-$$

không màu *xanh đậm*

Cách nhận biết

– Hóa đen Cu đốt nóng.

– Hóa xanh dung dịch $Cu(NH_3)_2^+$. Để điều chế dung dịch $Cu(NH_3)_2^+$ người ta cho phoi đồng vào hỗn hợp NH_3 đặc + NH_4Cl đựng trong bình kín. Ở đây, mới đầu Cu bị oxi tan trong nước oxi hóa khi có mặt (NH_3 + NH_4Cl) tạo ra phức $Cu(NH_3)_4^{2+}$ màu xanh đậm, sau đó bị Cu khử thành $Cu(NH_3)_2^+$ không màu :

$$2Cu + O_2 + 4NH_3 + 4NH_4^+ \rightarrow 2Cu(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O \quad (1)$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \rightarrow 2Cu(NH_3)_2^+ \quad (2)$$

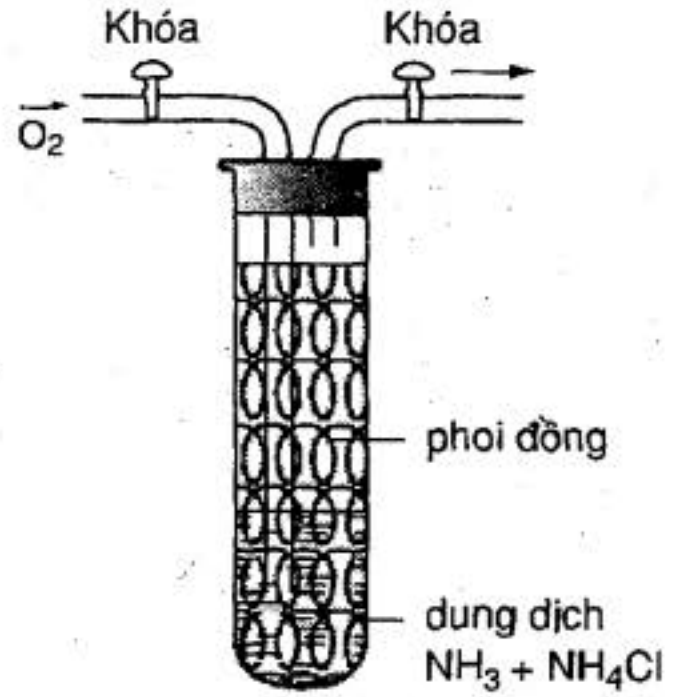
Khi tiếp xúc với oxi, dung dịch sẽ lại hóa xanh :

$$4Cu(NH_3)_2^+ + O_2 + 4NH_4^+ + 4NH_3 \rightarrow 4Cu(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O \quad (3)$$

Khi ngừng tiếp xúc với O_2 thì dung dịch lại mất màu (theo (2)).

Dụng cụ phát hiện O_2 (hình 20.3).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Hình 20.3. Dụng cụ phát hiện oxi

11. Hơi nước

Tính chất

– Chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao (> 100°C), ví dụ khi nung các hợp chất ngậm nước, khi phân hủy một số muối, khi đốt cháy các hợp chất hữu cơ.

– Bị nhiều hợp chất giữ lại do tạo thành các muối hiđrat, các axit, các hiđroxit kiềm.

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O$$

khan, màu trắng *xanh*

$$CaCl_2 + 6H_2O \rightarrow CaCl_2.6H_2O$$

khan

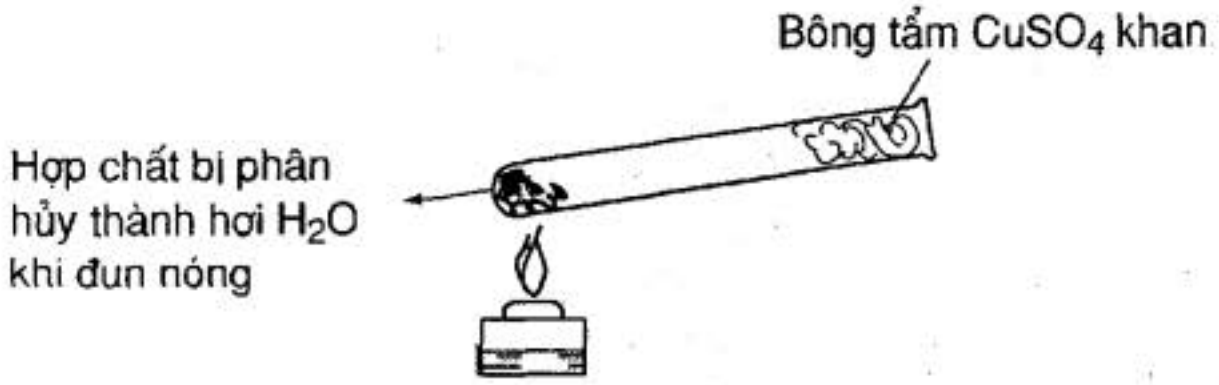
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$$

Cách nhận biết

– Cho hơi nước đi qua ống đựng bông có trộn với bột $CuSO_4$ khan lớp bông sẽ hóa xanh khi có hơi H_2O đi qua (hình 20.4).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN



Hình 20.4. Nhận biết hơi nước

12. H_2

Tính chất

– Khí nhẹ, không màu, không mùi.

– Ít tan trong nước ($S = 8.10^{-4}M$ ở 25^oC).

– Khử được một số oxit :

$$\underset{\text{đen}}{CuO} + H_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{đỏ}}{Cu} + H_2O$$

Cách nhận biết

– Cho khí đi qua ống đựng CuO khi đốt nóng : màu đen của CuO chuyển thành màu đỏ của Cu và có hơi H_2O thoát ra.

– Có thể kiểm tra hơi H_2O thoát ra như trong thí nghiệm ở hình 20.4.

II – MỘT SỐ VÍ DỤ BÀI TẬP NHẬN BIẾT CÁC CHẤT KHÍ

Ví dụ 1 : Hãy đùng một thuốc thử để phân biệt các khí đựng trong các lọ (mất nhãn).

a) O_2 và CO_2

b) Cl_2 và SO_2

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Giải

a) Có thể dùng 2 cách :

1. Dùng ống nhỏ giọt đựng nước vôi trong cho vào từng lọ : ở lọ có CO_2, nước vôi trong hóa đục.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

2. Dùng que diêm cháy đỏ cho vào 2 lọ : lọ có CO_2 que diêm bị tắt, lọ có O_2 que diêm cháy bùng lên.

b) Có thể dùng 3 cách

1. Dùng giấy lọc tẩm hỗn hợp KI + hồ tinh bột, cho tiếp xúc với 2 khí. Ở lọ chứa khí clo, giấy lọc hóa xanh:

$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$$

I_2 + *hồ tinh bột* $\rightarrow$ *hợp chất màu xanh.*

2. Dùng ống nhỏ giọt đựng nước vôi trong cho tiếp xúc với hai khí. Ở lọ chứa khí SO_2 nước vôi sẽ hóa đục :

$$SO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_3\downarrow + H_2O$$

3. Dùng giấy lọc tẩm dung dịch iot trong KI dư (KI_3) cho vào hai lọ : ở lọ chứa khí SO_2 màu nâu của iot bị mất ngay

$$I_3^- + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+ + 3I^-$$

(màu nâu) *(không màu)*

Ví dụ 2: Có 5 hỗn hợp khí được đánh số :

1. CO_2 ; SO_2 ; N_2 ; HCl
2. SO_2 ; CO ; H_2S ; O_2 ;
3. HCl ; CO ; N_2 ; Cl_2 ;
4. H_2 ; HBr ; CO_2 ; SO_2 ;
5. O_2 ; CO ; N_2 ; H_2 ; NO.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

a) hỗn hợp nào không thể tồn tại (ngay ở nhiệt độ thường)?

b) Hãy tìm cách nhận biết các khí trong hỗn hợp số 4.

Giải

a) Hỗn hợp số 2 và số 5 không tồn tại ở nhiệt độ thường vì :

– Ở hỗn hợp số 2 có phản ứng :

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2\,H_2O$$

– Ở hỗn hợp số 5 có phản ứng :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

b) Mới đầu nhận biết HBr : dùng đũa thủy tinh đã nhúng vào dung dịch $AgNO_3$ cho tiếp xúc với hỗn hợp khí (X). Đầu đũa thủy tinh sẽ hóa đục do có kết tủa AgBr (màu ngà) xuất hiện :

$$HBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + HNO_3$$

– Cho hỗn hợp X mới đầu lội qua dung dịch $KMnO_4$ loãng và sau đó qua dung dịch $KMnO_4$ có nồng độ cao hơn. Ở dung dịch thứ nhất $KMnO_4$ bị mất màu chứng tỏ có SO_2

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$$

Lượng SO_2 còn sót lại bị giữ lại hết trong dung dịch $KMnO_4$ thứ hai

– Cho khí đi ra lội qua dung dịch nước vôi trong : có xuất hiện $\downarrow CaCO_3$ (dung dịch đục) chứng tỏ có CO_2 :

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

– Khí còn lại được dẫn qua CuO đốt nóng. Bột CuO chuyển từ màu đen (CuO) sang màu đỏ (Cu) chứng tỏ có H_2 :

$$\underset{\text{đen}}{CuO} + H_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\text{đỏ}}{Cu} + H_2O$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÝ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

§20–3. PHÂN TÍCH CÁC CHẤT RẮN

I – CÁC CHẤT RẮN LÀ ĐƠN CHẤT

Các đơn chất có thể là kim loại hoặc phi kim. Việc nhận biết các chất có thể dựa vào :

1. Trạng thái vật lí : Dạng tinh thể, khối lượng riêng, màu sắc...

Ví dụ, bột kim loại thường nặng, có dạng tinh thể, có ánh kim, bột phi kim (C, S...) thường nhẹ, xốp.

Chú ý rằng một số kim loại màu ở dạng bột, phân tán có màu đen hoặc xám (bột Pt, Ag...).

2. Tính chất hóa học

a) Tác dụng với nước

Các kim loại tác dụng được với nước ở nhiệt độ thường giải phóng hiđro : các kim loại kiềm, kiềm thổ ; Mg tác dụng với nước khi đun nóng.

b) Tác dụng với các axit

Các kim loại đứng trước hiđro trong dãy điện hóa hòa tan trong các axit (HCl, HBr, H_2SO_4 loãng v.v...) giải phóng hiđro. Các axit có tính oxi hóa (H_2SO_4 đặc, nóng ; HNO_3) hòa tan được hầu hết các kim loại và phi kim.

c) Tác dụng với bazơ mạnh

Các kim loại tạo hiđroxit lưỡng tính (Al, Cr, Zn, Sn...) tan trong bazơ mạnh giải phóng hiđro.

3. Cách nhận biết

a) Bằng tác dụng của H_2O, axit, kiềm có thể phân loại chất rắn. Sau đó chuyển vào dung dịch bằng dung môi thích hợp và dùng phản ứng đặc trưng để phát hiện.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

b) Đối với các phi kim có thể nhận biết dựa vào các tính chất của sản phẩm tạo thành khi đốt cháy phi kim trong oxi. Ví dụ, nhận ra C dựa vào tính chất của CO_2; S dựa vào tính chất của SO_2; P dựa vào P_2O_5 v.v...

II – CÁC CHẤT RẮN LÀ HỢP CHẤT

Các hợp chất rắn có thể là các oxit, các muối.

1. Các oxit

Có thể là các oxit kim loại hoặc oxit của một vài phi kim (SiO_2, P_2O_5)

Có thể dựa vào tính tan của các oxit với các dung môi khác nhau để phân loại sơ bộ, sau đó nếu cần thiết phải hòa tan vào dung dịch và thử tính chất của các ion tạo thành.

Các oxit kim loại kiềm, kiềm thổ tan trong nước cho phản ứng bazơ. Các oxit kim loại tan trong axit. Các oxit lưỡng tính (Al_2O_3, ZnO, Cr_2O_3...) tan trong axit và kiềm, các oxit phi kim tan trong kiềm.

2. Các muối

Cũng như các oxit việc phân loại sơ bộ các muối dựa vào tính tan trong các dung môi. Đặc biệt cần nhớ tính tan các muối trong nước. Các muối sau đây ít tan trong nước :

– Các muối clorua : AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2.

– Các muối sunfat : $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$ (Ag_2SO_4 có $pK_s = 4,83$ nên chỉ kết tủa được trong dung dịch rất đặc)

– Các muối cacbonat : $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, các cacbonat và hiđroxicacbonat của nhiều kim loại khác (Cu, Pb, Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Zn...)

– Các muối photphat trung tính của kim loại (canxi, bari, nhôm, brom, bạc, cađimi, đồng, sắt, magie v.v...), $MgNH_4PO_4$, $ZnNH_4PO_4$, một số muối hiđrophotphat $CaHPO_4$, $BaHPO_4$...

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Các muối sunfit : $CaSO_3$, $BaSO_3$, $SrSO_3$, Ag_2SO_3.

– Nhiều muối sunfua của các kim loại: MnS, FeS, ZnS, NiS, CdS, CoS, PbS, SnS, HgS...

– Nhiều muối cromat : Ag_2CrO_4, $PbCrO_4$, $BaCrO_4$.

Nói chung khâu cuối cùng để nhận biết các chất rắn là phải chuyển vào dung dịch để phát hiện các ion. Do đó phải nắm vững tính chất các ion .

§20–4. TÍNH CHẤT CÁC ION TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

I – TÍNH CHẤT CỦA CÁC CATION

I.1. CÁC ION CHO HIĐROXIT TAN TRONG NƯỚC

1. Ion Na^+

– Trong dung dịch ion Na^+ không có màu.

– Màu ngọn lửa: các muối natri cho ngọn lửa màu vàng. Cho đũa thủy tinh có gắn dây Platin sạch nhúng vào dung dịch muối natri đưa vào ngọn lửa đèn khí, ngọn lửa sẽ có màu vàng.

2. Ion K^+

– Trong dung dịch ion K^+ không có màu.

– Màu ngọn lửa: màu tím, khi có lẫn ion Na^+ thì phải quan sát màu ngọn lửa qua kính màu xanh (kính coban).

3. Ion NH_4^+

– Ion không màu.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– Dung dịch nước của ion NH_4^+ có phản ứng axit :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+, \qquad K_a = 10^{-9,24}$$

Dung dịch 0,1M có pH cỡ 5,0, do đó hóa đỏ giấy quỳ tím.

– Phản ứng với bazơ kiềm, ion NH_4^+ phản ứng với kiềm dư khi đun nóng cho NH_3 bay ra

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + H_2O$$

Có thể nhận ra NH_3 theo cách như đã ghi khi thử khí NH_3.

4. Ion Ba^{2+}

– Ion không màu.

– Màu ngọn lửa : xanh lục.

– H_2SO_4 và các sunfat tan tạo với ion Ba^{2+} kết tủa trắng, không tan trong axit.

$$SO_4^{2+} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow_{trắng}$$

Na_2CO_3 tạo với ion Ba^{2+} kết tủa trắng :

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow_{trắng}$$

kết tủa tan trong các axit, kể cả các axit yếu như axit axetic, axit cacbonic.

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2HCO_3^-$$

5. Ion Ca^{2+}

– Ion không màu.

– Màu ngọn lửa: đỏ gạch.

– H_2SO_4 và các sunfat tan: tạo với ion Ca^{2+} kết tủa trắng $CaSO_4$ rất ít tan trong axit.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaSO_4\downarrow_{trắng}$$

Vì tích số tan của kết tủa lớn ($K_s = 10^{-4,62}$) nên kết tủa khó xuất hiện trong các dung dịch loãng. Để tạo được kết tủa, trong trường hợp này người ta thêm vài giọt rượu etylic.

– Na_2CO_3 tạo với ion Ca^{2+} kết tủa trắng $CaCO_3$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$$

Kết tủa tan dễ dàng trong các axit, kể cả các axit yếu như axit CH_3COOH, axit cacbonic:

$$CaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2+} ; \qquad K_s = 10^{-8,3}$$

$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^- ; \qquad K' = 10^{3,98}$$

$$CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_3O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- ; \quad K = 10^{-4,32}$$

– $(NH_4)_2 C_2O_4$: ion $C_2O_4^{2-}$ tạo với ion Ca^{2+} kết tủa trắng CaC_2O_4 :

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4\downarrow_{trắng}$$

Kết tủa tan được trong axit HCl, không tan trong axit axetic.

I.2. CÁC ION TẠO ĐƯỢC HIĐROXIT TAN TRONG KIỀM DƯ

1. Ion Al^{3+}

– Ion không màu, dung dịch nước có phản ứng axit.

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AlOH^{2+} + H^+ ; \qquad K = 10^{-4,3}$$

pH của dung dịch 0,010M vào cỡ 3,0

– Phản ứng tạo thành nhôm hiđroxit.

+ Các bazơ NaOH, NH_3, Na_2S, Na_2CO_3 tạo với ion Al^{3+} kết tủa $Al(OH)_3$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3\downarrow$$

$$3NH_3 + Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

$$3S^{2-} + Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HS^-$$

Hiđroxit nhôm có tính lưỡng tính, do đó tan được trong các axit và NaOH dư (tạo thành aluminat AlO_2^-).

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

+ Dung dịch $NaAlO_2$ là một bazơ yếu, phản ứng được với các axit. Đặc biệt, các axit rất yếu như NH_4^+, CO_2 phản ứng với $NaAlO_2$ tạo trở lại kết tủa $Al(OH)_3$.

$$AlO_2^- + NH_4^+ + H_2O \xrightarrow{t^o} NH_3\uparrow + Al(OH)_3\downarrow$$

$$AlO_2^- + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + HCO_3^-$$

2. Ion Cr^{3+}

– Ion có màu tím nhạt, xanh xám hoặc lục nhạt tùy theo trạng thái hiđrat của Cr^{3+}.

Dung dịch Cr^{3+} có phản ứng axit

$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+; \qquad K = 10^{-3,8}$$

– Các bazơ: NaOH, NH_3, Na_2S, Na_2CO_3 tạo với Cr^{3+} kết tủa keo màu lục xám $Cr(OH)_3$. Cũng như $Al(OH)_3$ kết tủa tan trong axit và trong NaOH dư.

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow CrO_2^- + 2H_2O$$

ion cromit
(xanh lục biếc)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Dung dịch $NaCrO_2$ tạo lại kết tủa $Cr(OH)_3$ khi đun nóng.

Một số ion kim loại (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}) tạo hợp chất ít tan với ion CrO_2^-

– Phản ứng oxi hóa Cr^{III} thành Cr^{VI}

Trong môi trường kiềm, H_2O_2 oxi hóa CrO_2^- thành CrO_4^{2-} (màu vàng)

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

Trong môi trường axit, H_2O_2 oxi hóa CrO_2^- thành axit pecromic (màu xanh)

$$CrO_2^- + 5H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3CrO_8 + 4H_2O$$

H_3CrO_8 ít bền trong nước, bền trong một số dung môi hữu cơ (rượu izoamilic, một số este).

3. Ion Zn^{2+}

– Ion Zn^{2+} không màu, dung dịch có phản ứng axit yếu

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+ ; \qquad K = 10^{-8,96}$$

– NaOH tạo với ion Zn^{2+} kết tủa hiđroxit, tan trong kiềm dư tạo thành ion zincat : ZnO_2^{2-}

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

– NH_3 tạo với Zn^{2+} kết tủa hiđroxit, tan trong thuốc thử dư hoặc muối amoni do tạo phức amin:

$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– H_2S tạo với ion Zn^{2+} kết tủa ZnS màu trắng

$$H_2S + Zn^{2+} \rightarrow ZnS\downarrow_{trắng} + 2H^+$$

kết tủa tan trong axit HCl ($C_{HCl} \geq 1M$).

4. Ion Sn^{2+}

– Dung dịch Sn^{2+} không màu, có phản ứng axit

– Các bazơ kiềm tạo với ion Sn^{2+} kết tủa hiđroxit tan trong NaOH dư do tạo thành Stanit SnO_2^{2-}

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow$$

$$Sn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

– H_2S tạo với ion Sn^{2+} kết tủa SnS màu nâu sôcôla, tan trong HCl đặc, nóng

$$Sn^{2+} + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2H^+$$

$$SnS + 2H^+ + 4Cl^- \rightarrow SnCl_4^{2-} + H_2S\uparrow$$

Sn^{2+} có tính khử mạnh ($E^o_{Sn^{++}/Sn^{2+}} = 0,14V$). Sn^{2+} khử được Fe^{3+}, Hg^{2+}, I_2...

Nếu thêm ít $SnCl_2$ vào dung dịch $HgCl_2$ sẽ có kết tủa (lụa trắng) Hg_2Cl_2

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

Khi có dư $SnCl_2$ thì sẽ có Hg tách ra màu xám đen

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

5. Ion Pb^{2+}

– Dung dịch Pb^{2+} không màu, có phản ứng axit

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+; \qquad K = 10^{-7,8}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Các bazơ kiềm tạo với ion Pb^{2+} kết tủa $Pb(OH)_2$ màu trắng tan trong kiềm dư

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$

$$Pb(OH)_2\downarrow + 2OH^- \rightarrow \underset{\textit{(plombit)}}{PbO_2^{2-}} + 2H_2O$$

– NH_3 tác dụng với dung dịch Pb^{2+} cho kết tủa muối bazơ, không tan trong NH_3 dư.

– HCl và các muối clorua tan, tạo được với ion Pb^{2+} kết tủa $PbCl_2$ màu trắng

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2\downarrow$$

Tích số tan của $PbCl_2$ tương đối lớn ($K_s = 10^{-4,8}$), $PbCl_2$ tan trong nước khi đun sôi, khi nguội kết tinh lại thành tinh thể $PbCl_2$ hình kim.

– KI tạo được kết tủa PbI_2 màu vàng

$$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2\downarrow$$

Kết tủa tan trong nước khi đun sôi, và khi nguội cũng kết tinh thành tinh thể vàng óng ánh.

– H_2SO_4 và các sunfat tan cho kết tủa $PbSO_4$ màu trắng

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4\downarrow$$

$PbCl_2$, PbI_2, $PbSO_4$ đều tan trong NaOH dư

$$PbSO_4\downarrow + 4OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

– K_2CrO_4 cho kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4\downarrow_{\text{vàng}}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$PbCrO_4$ tan trong các axit mạnh và tan trong kiềm dư :

$$2PbCrO_4 + 2H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$PbCrO_4 + 4OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

– H_2S tạo với ion Pb^{2+} kết tủa PbS màu đen.

$$Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$$

Tích số tan của PbS rất bé ($Ks = 10^{-26,6}$) nên kết tủa không tan trong kiềm dư nhưng tan được trong HNO_3 (oxi hóa S^{2-} bởi ion NO_3^-)

I.3. CÁC MUỐI TẠO ĐƯỢC KẾT TỦA CLORUA ÍT TAN

1. Ion Ag^+

– Dung dịch Ag^+ không màu, có phản ứng axit rất yếu.

– Các bazơ kiềm tạo với ion Ag^+ kết tủa Ag_2O màu nâu thẫm

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Kết tủa tan dễ trong NH_3 dư do tạo phức :

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH^-$$

– HCl và các clorua tan tạo kết tủa trắng AgCl với ion Ag^+

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Kết tủa tan dễ dàng trong NH_3

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

Khi axit hóa (ví dụ bằng HNO_3) dung dịch tạo thành lại có kết tủa AgCl xuất hiện trở lại

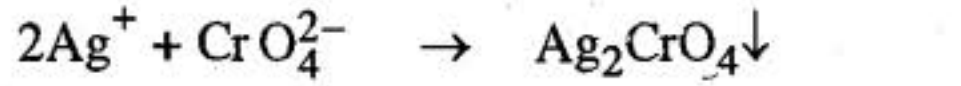
$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100GB TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Các bromua tan tạo kết tủa AgBr màu ngà, ít tan trong dung dịch NH_3 .

– Các iodua tan tạo với Ag^+ kết tủa AgI màu vàng nhạt rất ít tan trong dung dịch NH_3.

– K_2CrO_4 tạo với ion Ag^+ kết tủa Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch



$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$$

Kết tủa tan trong các axit mạnh và trong NH_3 dư.

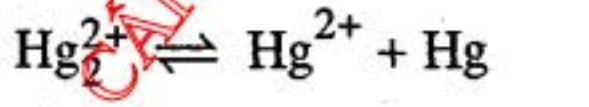
– H_2S tạo kết tủa Ag_2S màu đen, ít tan nhất trong số các muối của bạc ($k_s = 10^{-49}$).

$$2Ag^+ + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2H^+$$

2. Ion Hg_2^{2+}

– Thủy ngân tồn tại trong dung dịch dưới hai dạng Hg_2^{2+} và Hg^{2+}. Các dung dịch chứa ion của thủy ngân đều không màu

– Trong dung dịch Hg_2^{2+} có cân bằng :



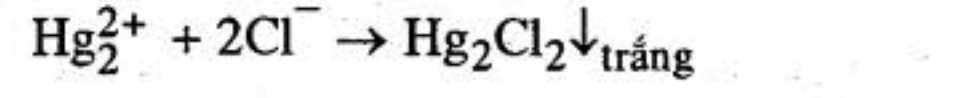
$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$

Khi cho NaOH vào dung dịch Hg_2^{2+} sẽ có kết tủa nâu thẫm của HgO và Hg. Cho H_2S vào dung dịch Hg_2^{2+} sẽ có kết tủa đen HgS lẫn Hg.

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg + HgO + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + H_2S \rightarrow Hg + HgS + 2H^+$$

– HCl tạo với ion Hg_2^{2+} kết tủa trắng Hg_2Cl_2, kết tủa hóa đen khi tác dụng với NH_3



$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow \underbrace{HgNH_2Cl\downarrow}_{\text{trắng}} + \underbrace{Hg}_{\text{đen}} + NH_4^+ + Cl^-$$

đen

3. Ion Pb^{2+} (xem trang 192)

I.4. CÁC ION TẠO ĐƯỢC PHỨC CHẤT TAN VỚI NH_3

Ngoài Ag^+ và Zn^{2+} đã giới thiệu ở trên, còn có các ion :

1. Ion Hg^{2+}

– Các bazơ kiềm (NaOH, KOH) tạo được kết tủa HgO màu vàng nhạt

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$$

– NH_3 tạo với $HgCl_2$ kết tủa $HgNH_2Cl$

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl\downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

Kết tủa tan trong NH_3 dư hoặc NH_4Cl khi đun nóng

$$HgNH_2Cl + NH_4^+ \rightarrow Hg(NH_3)_2^{2+} + Cl^-$$

– $SnCl_2$ khử được $HgCl_2$

$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

Khi có dư Sn^{2+} thì tạo thành Hg màu đen

$$Sn^{2+} + Hg_2Cl_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2Hg\downarrow + 2Cl^-$$

– H_2S tạo được kết tủa HgS màu đen khó tan trong HNO_3, tan trong hỗn hợp $HNO_3 + HCl$:

$$3HgS\downarrow + 2NO_3^- + 12Cl^- + 8H^+ \rightarrow 3HgCl_4^{2-} + 2NO\uparrow + 3S + 4H_2O$$

2. Ion Cu^{2+}

– Dung dịch Cu^{2+} có màu xanh lục, có phản ứng axit yếu

$$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ ; \qquad K = 10^{-8}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

– Các bazơ kiềm tạo với Cu^{2+} kết tủa $Cu(OH)_2$ màu xanh nhạt, khi đun nóng cho CuO màu đen.

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^o} CuO + H_2O$$

$Cu(OH)_2$ tan dễ trong các axit, tan một phần trong các dung dịch kiềm đặc.

$Cu(OH)_2$ tan trong NH_3 hoặc NH_4Cl để tạo thành phức chất màu xanh đậm.

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

xanh đậm

Đây là phản ứng đặc trưng để phát hiện đồng.

Phức chất bị phân hủy khi tác dụng với axit hoặc với H_2S

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

– H_2S tạo với ion Cu^{2+} kết tủa đen CuS, không tan trong HCl, tan trong HNO_3.

3. Ion Cd^{2+}

– Dung dịch Cd^{2+} không màu, có phản ứng axit

$$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CdOH^+ + H^+ \quad ; \qquad K = 10^{-10,2}$$

– Các bazơ kiềm tạo với ion Cd^{2+} kết tủa $Cd(OH)_2$ màu trắng, tan trong axit, NH_3 dư, NH_4Cl.

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow_{\text{trắng}}$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow Cd(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Phức chất $Cd(NH_3)_4^{2+}$ không màu, bị phân hủy khi bị axit hóa, tác dụng với H_2S v.v...

$$Cd(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cd^{2+} + 4NH_4^+$$

$$Cd(NH_3)_4^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

– H_2S tạo với ion Cd^{2+} kết tủa vàng CdS

$$Cd^{2+} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow + 2H^+$$

Kết tủa tan trong HCl đặc (C > 1M)

$$CdS + 2H^+ + 4Cl^- \rightarrow H_2S + CdCl_4^{2-}$$

4. Ion Co^{2+}

– Dung dịch Co^{2+} màu hồng nhạt, có phản ứng axit rất yếu

$$Co^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CoOH^+ + H^+ \quad ; \qquad K = 10^{-11,2}$$

– Các bazơ kiềm tạo với ion Co^{2+} kết tủa hiđroxit Co (II) màu hồng (trạng thái bền), tan trong kiềm đặc tạo thành $Co(OH)_4^{2-}$ và tan trong NH_3 hoặc NH_4Cl do tạo thành phức chất.

$$Co(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow \underset{\textit{màu vàng}}{Co(NH_3)_6^{2+}} + 2OH^-$$

– Tính chất oxi hóa – khử:

$Co(OH)_2$ bị oxi hóa chậm trong không khí, bị oxi hóa dễ bởi một số chất oxi hóa như H_2O_2, tạo thành $Co(OH)_3$ màu nâu đen

$$2Co(OH)_2\downarrow + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow$$

$Co(OH)_3$ có tính oxi hóa mạnh không tan trong HNO_3, tan trong HCl đặc hoặc $HNO_3 + H_2O_2$

$$2Co(OH)_3\downarrow + 6H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Co^{2+} + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

$$2Co(OH)_3\downarrow + H_2O_2 + 4H^+ \rightarrow O_2\uparrow + 2Co^{2+} + 6H_2O$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Phức chất $Co(NH_3)_6^{2+}$ bị oxi hóa bởi H_2O_2 thành $Co(NH_3)_6^{3+}$ có màu hồng đậm đặc trưng

$$2Co(NH_3)_6^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons 2Co(NH_3)_6^{3+} + 2OH^-$$

– NH_4SCN tạo với ion Co^{2+} phức chất $Co(SCN)_4^{2-}$

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}$$

Phức chất ít bền, có màu xanh đặc trưng. Phải dùng dư thuốc thử và phải có mặt một số dung môi hữu cơ (ancol, xeton) để làm giảm độ phân li của phức chất.

– Ion S^{2-} tạo với ion Co^{2+} kết tủa CoS màu đen, lúc mới tách ra tan dễ trong HCl loãng.

5. Ion Ni^{2+}

– Dung dịch Ni^{2+} có màu xanh ve, dung dịch nước có phản ứng axit yếu.

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiOH^+ + H^+$$

– Các bazơ kiềm tạo với Ni^{2+} kết tủa keo $Ni(OH)_2$ màu xanh lục. Kết tủa tan trong axit, trong NH_3 và muối amoni do tạo phức amin :

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2$$

$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_6^{2+} + 2OH^-$$

– Ion S^{2-} tạo với Ni^{2+} kết tủa NiS màu đen, lúc mới tách ra tan dễ trong HCl loãng.

I.5. CÁC ION TẠO KẾT TỦA HIĐROXIT KHÔNG TAN TRONG KIỀM VÀ NH_3 DƯ

1. Ion Mn^{2+}

– Dung dịch nước có màu hồng rất nhạt, có phản ứng axit rất yếu

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Các bazơ kiềm và amoniac tạo được với Mn^{2+} kết tủa keo màu trắng $Mn(OH)_2$. Do tích số tan lớn $K_s = 10^{-12,6}$ nên cũng như $Mg(OH)_2$ kết tủa tan cả trong các axit yếu như NH_4^+ :

$$Mn(OH)_2 + 2\,NH_4^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

Tuy vậy $Mn(OH)_2$ dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí, bởi H_2O_2 để chuyển thành $MnO(OH)_2$ màu nâu thẫm, rất khó tan trong các axit không có tính khử như H_2SO_4, HNO_3. Ngược lại, $MnO(OH)_2$ tan dễ trong HCl đặc, $HNO_3 + H_2O_2$:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow$$

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

$$MnO(OH)_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2\uparrow + 3H_2O$$

$MnO(OH)_2$ và Mn^{2+} bị oxi hóa bởi PbO_2 (trong môi trường axit) cho MnO_4^- có *màu tím đặc trưng*

$$2MnO(OH)_2\downarrow + 3PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_{4\,tím}^- + 3Pb^{2+} + 4H_2O$$

– Ion S^{2-} tạo với Mn^{2+} kết tủa MnS màu hồng hơi vàng (màu thịt).

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$$

Kết tủa tan dễ dàng trong các axit loãng

2. Ion Mg^{2+}

– Dung dịch nước không màu, phản ứng axit rất yếu (pH của dung dịch 0,1M cỡ 6,7).

– NaOH, NH_3 phản ứng với ion Mg^{2+} cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

$$Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2\,NH_4^+$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Kết tủa $Mg(OH)_2$ có tích số tan tương đối lớn ($K_s = 10^{-10,95}$) nên tan dễ dàng ngay cả trong các axit yếu, ví dụ tan được trong các muối amoni khi đun nóng :

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2\,NH_4^+ \xrightarrow{t^o} Mg^{2+} + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

– Các muối Na_2S, Na_2CO_3 đều tạo với ion Mg^{2+} kết tủa $Mg(OH)_2$

$$2 \mid S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2\downarrow$$

$$2S^{2-} + Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2HS^- + Mg(OH)_2\downarrow$$

Tương tự :

$$2CO_3^{2-} + Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2\,HCO_3^- + Mg(OH)_2\downarrow$$

– Na_2HPO_4 tác dụng với ion Mg^{2+} khi có mặt NH_3 và NH_4Cl (để ngăn cản sự tạo thành kết tủa $Mg(OH)_2$) tạo ra kết tủa trắng, tinh thể $MgNH_4PO_4\downarrow$

$$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$$

3. Ion Fe^{3+}

– Trong nước ion Fe^{3+} tồn tại dưới dạng phức hiđroxo có màu vàng. Dung dịch nước của ion Fe^{3+} có phản ứng axit mạnh :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \;; \qquad K = 10^{-2,17}$$

– Khi kiềm hóa dung dịch Fe^{3+} sẽ được kết tủa đỏ nâu của $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

– KSCN tạo với ion Fe^{3+} phức chất *màu đỏ máu đặc trưng*

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Phức chất bị phân hủy bởi kiềm (tạo kết tủa hiđroxit màu đỏ nâu) và bởi NaF (tạo phức chất bền không màu).

$$Fe(SCN)_3 + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3SCN^-$$

$$Fe(SCN)_3 + F^- \rightarrow FeF^{2+} + 3SCN^-$$

hoặc : $$Fe(SCN)_3 + 3F^- \rightarrow FeF_3 + 3SCN^-$$

– Fe^{3+} oxi hóa được nhiều chất khử (Sn^{2+}, I^-, Zn, Cu, Fe, H_2S...)

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

$$2Fe^{3+} + Zn \rightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+}$$

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H^+$$

– $K_4Fe(CN)_6$ tạo với Fe^{3+} *kết tủa xanh đậm* (thường gọi là "xanh phổ")

$$4Fe^{3+} + 3Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$$

4. Ion Fe^{2+}

– Ion Fe^{2+} hiđrat hóa có màu xanh nhạt, dung dịch có phản ứng axit

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+ ; \qquad K = 10^{-5,92}$$

– Khi kiềm hóa dung dịch Fe^{2+} sẽ được kết tủa $Fe(OH)_2$ màu trắng bị oxi hóa nhanh trong không khí thành hiđroxit hỗn hợp fero–feric $Fe_3(OH)_8$ màu xanh rêu hoặc $Fe_4(OH)_{10}$ màu đen và cuối cùng là $Fe(OH)_3$ màu đỏ nâu.

– Ion S^{2-} tạo với Fe^{2+} kết tủa đen FeS tan dễ trong các axit

– Fe^{2+} khử được nhiều chất oxi hóa ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 v.v...)

– $K_3Fe(CN)_6$ tạo *kết tủa xanh đậm* với ion Fe^{2+}

$$3Fe^{2+} + 2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ-HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

II – TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ ANION

1. Ion Cl^-

– $AgNO_3$ tạo với ion Cl^- kết tủa trắng AgCl, tan trong NH_3 (xem phần ion Ag^+).

– $Pb(NO_3)_2$ tạo với ion Cl^- kết tủa trắng $PbCl_2$ (xem phần ion Pb^{2+}).

2. Ion Br^-

– $AgNO_3$ tạo với ion Br^- kết tủa AgBr màu ngà.

– *Nước clo :* oxi hóa Br^- tạo ra Br_2 tan trong các dung môi hữu cơ ($CHCl_3$, CCl_4...) cho màu vàng nâu.

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

3. Ion I^-

– $AgNO_3$ tạo với I^- kết tủa AgI màu vàng nhạt.

– Nước clo : oxi hóa I^- tạo ra iot tan trong dung môi hữu cơ ($CHCl_3$, CCl_4...) có màu tím.

Khi thêm dư nước clo thì iot bị oxi hóa tiếp thành IO_3^- không màu.

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^-$$

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 10Cl^- + 2IO_3^- + 12H^+$$

4. Ion SO_4^{2-}

– $BaCl_2$ tạo với SO_4^{2-} kết tủa trắng $BaSO_4$, không tan trong axit.

5. Ion NO_3^-

– Cu + HNO_3 : khi đun nóng, Cu khử ion NO_3^-, có mặt của H_2SO_4 tạo thành khí NO_2 màu nâu.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2×3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

6. Ion CO_3^{2-}

– $BaCl_2$ tạo với CO_3^{2-} kết tủa $BaCO_3$ màu trắng, tan trong các axit.

– H_2SO_4 tạo với CO_3^{2-} khí CO_2 làm đục nước vôi (xem cách thử khí CO_2)

7. Ion CH_3COO^-

– H_2SO_4 đặc phản ứng với ion CH_3COO^- (trong dung dịch đặc, hay tác dụng với muối rắn) tạo ra CH_3COOH, khi đun nóng thì axit bay ra có mùi dấm.

$$CH_3COO^- + H^+ \xrightarrow{t^o} CH_3COOH\uparrow$$

– Rượu etylic tác dụng với axetat có mặt H_2SO_4 khi đun nóng tạo thành este etyl axetat có mùi đặc trưng.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

8. Ion SO_3^{2-}

– Dung dịch chứa ion SO_3^{2-} có phản ứng bazơ yếu.

– Khi axit hóa dung dịch SO_3^{2-} nồng độ lớn có SO_2 bay ra

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \xrightarrow{t^o} SO_2\uparrow + H_2O$$

Kiểm tra SO_2 như trong phần nhận biết chất khí.

– $BaCl_2$ hoặc $CaCl_2$ tạo với SO_3^{2-} kết tủa trắng:

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow BaSO_3\downarrow$$

$$Ca^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow CaSO_3\downarrow$$

Các kết tủa này đều tan trong axit mạnh, giải phóng SO_2.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

9. Ion S^{2-}

– Dung dịch chứa ion S^{2-} có phản ứng bazơ mạnh.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- ; \qquad K_b = 10^{-1}$$

– Khi axit hóa dung dịch Na_2S nồng độ lớn sẽ có khí H_2S bay ra, mùi trứng thối.

– Một số muối kim loại [$(CH_3COO)_2Pb$; $(CH_3COO)_2Cd$] tạo kết tủa có màu với ion S^{2-} ($PbS\downarrow$ đen, $CdS\downarrow$ vàng)

10. Các anion của axit photphoric

– Ion PO_4^{3-} có phản ứng bazơ mạnh

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- ; \qquad K_b = 10^{-1,68}$$

Ion HPO_4^{2-} có phản ứng bazơ (pH ≈ 10)

Ion $H_2PO_4^-$ có phản ứng axit yếu (pH ≈ 4,7)

– $AgNO_3$ tạo được với ion PO_4^{3-} và HPO_4^{2-} kết tủa màu vàng Ag_3PO_4, kết tủa tan trong các axit, trong amoniac và các muối amoni

$$3Ag^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_3PO_4\downarrow + H^+ ; \qquad K = 10^{5,27}$$

– $BaCl_2$ hoặc $CaCl_2$ tạo với ion PO_4^{3-} kết tủa trắng $Ba_3(PO_4)_2$ hoặc $Ca_3(PO_4)_2$. Ion HPO_4^{2-} tạo kết tủa $BaHPO_4$, $CaHPO_4$. Các kết tủa này tan trong axit mạnh.

11. Ion NO_2^-

– Dung dịch có phản ứng bazơ yếu

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- ; \qquad K_b = 10^{-10,85}$$

Khi axit hóa, dung dịch NO_2^- bị phân hủy

$$NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons HNO_2$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

$$3HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

Ion NO_2^- vừa có tính khử vừa có tính oxi hóa :

Ion MnO_4^- bị mất màu khi tác dụng với NO_2^- trong môi trường axit

$$2\,MnO_4^- + 5\,NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,NO_3^- + 3H_2O$$

Ion I^- bị oxi hóa bởi NO_2^- trong môi trường axit tạo ra I_3^- màu nâu nhạt, hóa xanh dung dịch hồ tinh bột.

$$3I^- + 2\,NO_2^- + 4H^+ \rightarrow I_3^- + 2NO + 2H_2O$$

12. Ion $C_2O_4^{2-}$

– Dung dịch chứa ion $C_2O_4^{2-}$ có phản ứng bazơ yếu

$$C_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HC_2O_4^- + OH^- ; \qquad K_b = 10^{-9,73}$$

– Dung dịch $KMnO_4$: khi đun nóng, ion $C_2O_4^{2-}$ có mặt của H_2SO_4 khử được $KMnO_4$ làm cho dung dịch này mất màu

$$2\,MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

– Ion Ca^{2+} tạo với ion $C_2O_4^{2-}$ kết tủa trắng tinh thể CaC_2O_4 tan trong các axit mạnh, không tan trong CH_3COOH

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$$

§20–5. CÁC BÀI TẬP VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Như đã nói ở trên mục đích chủ yếu của phân tích định tính là giúp nâng cao chất lượng học tập hóa học, cụ thể :

– Củng cố hệ thống hóa tính chất của các chất.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– Minh họa khắc sâu lí thuyết và phản ứng giữa các chất điện li (phản ứng ion).

– Rèn luyện năng lực suy luận, khả năng tư duy hóa học.

– Rèn luyện tác phong và kỹ năng thực nghiệm, một số phẩm chất cần thiết của người làm công tác hóa học (óc quan sát, phân tích hiện tượng, tính khách quan trung thực v.v...).

Các yêu cầu nói trên được thực hiện tốt khi tiến hành làm thực nghiệm. Trong trường hợp không có khả năng tổ chức thực nghiệm, hoặc để củng cố kiến thức sau khi làm thực nghiệm, người học có thể đạt được 3 yêu cầu đầu thông qua việc giải các bài tập "lí thuyết thực nghiệm" về phân tích định tính.

Nội dung các loại bài tập này bao gồm :

1. Phát hiện các chất trong những đối tượng đơn giản :

– Kiểm tra sự có mặt của một chất nguyên chất đã cho.

– Phân biệt các chất nguyên chất đã cho.

2. Phát hiện các chất trong những đối tượng phức tạp hơn : nhận biết các chất riêng lẻ trong các hỗn hợp của nhiều chất khác nhau đã biết hoặc chưa biết nguồn gốc.

3. Giải đoán các thao tác thực nghiệm theo một qui trình đã cho : dự đoán hoặc giải thích hiện tượng, lí giải các phản ứng có thể xảy ra, các chất tham gia phản ứng v.v...

Việc phát hiện và nhận biết các chất có thể được thực hiện bằng nhiều cách, tùy theo yêu cầu của đề bài :

– Khi được sử dụng các thuốc thử bất kì

– Khi chỉ được dùng một số thuốc thử hạn chế

– Khi không được dùng thêm thuốc thử (chỉ dùng trong phạm vi các chất cần nhận biết).

Ở đây sẽ xét các tình huống điển hình về các bài tập phân tích định tính theo các yêu cầu đã đề ra ở trên.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2&3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Chúng tôi có đưa một số ví dụ minh họa lấy trong các đề thi chọn học sinh giỏi quốc gia, đề thi olympic quốc tế về hóa học.

I – NHẬN BIẾT CÁC CHẤT RIÊNG BIỆT (BỊ MẤT NHÃN)

1. Xác nhận sự có mặt của các chất bằng thuốc thử bất kì

Việc kiểm tra chất đã được biết trước thành phần có thể được thực hiện theo các bước sau :

– Kiểm tra tính chất vật lí : màu sắc, tính tan trong nước và trong các thuốc thử khác nhau, màu lửa .v.v...

– Kiểm tra bằng phản ứng hóa học đặc trưng cho cation hoặc anion của chất bằng thuốc thử thích hợp.

Ví dụ 1 : Một hóa chất rắn X mất nhãn chỉ có thể là NaCl (tinh khiết) hoặc K_2SO_4. Hãy tìm cách kiểm tra mẫu hóa chất đó.

Giải

– Kiểm tra tính chất vật lí :

– màu, hóa chất rắn màu trắng

– tan tốt trong nước

– màu lửa vàng (Na^+)

Có thể khẳng định X là muối NaCl

– Kiểm tra bằng phản ứng hóa học.

Để khẳng định thêm cần kiểm tra sự có mặt của ion Cl^- bằng phản ứng với $AgNO_3$: Hòa tan chất X trong nước và cho tác dụng với $AgNO_3$ sẽ có kết tủa trắng.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

Kết luận : X là NaCl.

Ví dụ 2 : Kiểm tra xem hóa chất X mất nhãn có phải là $(CH_3COO)_2Cu$ hay không ?

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Giải

Kiểm tra tính chất vật lí :

– màu sắc : xanh

– tan trong nước

Có thể là các muối của Cu, Cr, Ni.

Kiểm tra bằng phản ứng hóa học

Hòa tan một ít chất X trong nước cất và tiến hành thử :

– Với NH_3:có kết tủa màu xanh nhạt không tan trong thuốc thử dư : X không phải là muối đồng và muối Ni^{2+}

– Với NaOH:có kết tủa xanh nhạt tan trong thuốc thử dư. Vậy X là muối crom (III)

– Với H_2SO_4 đặc

Lấy ít mẫu muối rắn, thêm ít H_2SO_4 đặc, đun nóng có mùi dấm xuất hiện (có CH_3COO^-)

Kết luận : Muối X là $(CH_3COO)_3Cr$

2. Xác nhận sự có mặt của chất chỉ bằng một thuốc thử

Ví dụ 3 : Một lọ dung dịch axit bị mất nhãn nghi là HNO_3. Hãy kiểm tra xem có phải là axit nitric hay không? Chỉ được dùng một hóa chất làm thuốc thử.

Giải

Phải kiểm tra sự có mặt đồng thời của cả ion H^+ và NO_3^-, do đó phải dùng thuốc thử phản ứng được với cả 2 ion và cho tín hiệu đặc trưng.

Cách thử : Cho một mẩu Cu vào dung dịch axit rồi đun nóng : nếu có khí màu nâu bay ra (NO_2) hoặc khí bay ra hóa nâu khi tiếp xúc với không khí (NO) thì đúng là HNO_3 :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CAP 23 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$Cu + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Ví dụ 4 : Một dung dịch X bị mất nhãn chỉ có thể là $Ca(OH)_2$ hoặc NaOH. Hãy dùng một thuốc thử để kiểm tra

Giải

Phải kiểm tra sự có mặt của cả 2 ion Ca^{2+} hoặc Na^+ và OH^-

Cách 1 : Dùng CO_2 (hoặc SO_2) lội chậm qua dung dịch X : Nếu có kết tủa trắng và sau đó kết tủa tan trong thuốc thử dư thì đó là $Ca(OH)_2$

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow_{\text{trắng}} + H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

Nếu không xuất hiện kết tủa thì đó là NaOH

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$$

Cách 2 : Thêm vài giọt $Al_2(SO_4)_3$ loãng vào dung dịch X : nếu có kết tủa (đục) biến mất khi lắc thì đó là NaOH

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

Nếu có kết tủa (đục) không biến mất thì đó là $Ca(OH)_2$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4\downarrow$$

II – PHÂN BIỆT CÁC CHẤT KHÁC NHAU

1. Dùng thuốc thử bất kì

Phải dùng thuốc thử để phân biệt được các cation hoặc các anion của các chất cần phân biệt

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2,3 1000Đ TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ví dụ 5 : Hãy phân biệt hai dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ (dung dịch A) và dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ có lẫn $FeSO_4$(dung dịch B)

Cách 1 : Trong hai dung dịch đều có mặt các ion Fe^{3+}, SO_4^{2-}. Như vậy chỉ cần phát hiện sự có mặt của ion Fe^{2+} trong một dung dịch nào đó. Ở đây không thể dùng NaOH, hoặc NH_3 vì $Fe(OH)_3$ có mặt sẽ cản trở sự phát hiện ra $Fe(OH)_2$. Nên dùng tính khử của ion Fe^{2+}: phản ứng với $KMnO_4$ khi có mặt của H_2SO_4. Lấy một ít thể tích của mỗi dung dịch trên cho vào các ống nghiệm khác nhau thêm vài giọt H_2SO_4, cho từng giọt dung dịch $KMnO_4$ cho đến dư.

Dung dịch A : có màu vàng chuyển tím đậm dần khi thêm $KMnO_4$

Dung dịch B : giữ màu vàng một thời gian do MnO_4^- cho vào Fe^{2+} bị khử thành Mn^{2+}

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Sau đó khi có dư MnO_4^- thì xuất hiện màu vàng tím đậm đầu (như trên).

Cách 2 : Thêm từng giọt $K_3[Fe(CN)_6]$ vào hai dung dịch A và B. Dung dịch B có màu xanh đậm (mực cửu long) do xuất hiện hợp chất $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe_3[Fe(CN)_6]_{2\ \text{xanh đậm}}$$

Ví dụ 6 : Chất rắn X là hỗn hợp của $KHCO_3$ và một trong các hóa chất sau : $Ba(NO_3)_2.2H_2O$; ZnI_2 ; $MgSO_4.7H_2O$.

Hãy nhận biết các chất X. Được dùng các thuốc thử : $AgNO_3$; NH_3 ; H_2SO_4

(Phỏng theo đề thi olympic Hóa học, Hunggari 1998)

Giải

– Trong chất X không có phản ứng hóa học nào xảy ra.

Bởi vì trong các trường hợp đều có mặt $KHCO_3$ nên nhiệm vụ đặt ra là dùng thuốc thử để phân biệt các chất $Ba(NO_3)_2.2H_2O$; ZnI_2 và $MgSO_4.7H_2O$ khi có mặt của $KHCO_3$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Khi hòa tan X vào nước sẽ có các ion :

HCO_3^-, K^+ và một trong các cation Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+} và một trong các anion NO_3^-, I^-, SO_4^{2-}. Có thể phân biệt các cation (Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}) hoặc các anion (NO_3^-, I^-, SO_4^{2-}) đã cho ở trên.

Các thuốc thử đã cho (H_2SO_4, NH_3) cho phép phân biệt cation và ($AgNO_3$) cho phép phân biệt anion.

Cách phân biệt

– Hòa tan X vào nước.

– Cho H_2SO_4 vào dung dịch. Trong mọi trường hợp đều có khí bay ra ($CO_2\uparrow$)

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

– Nếu kèm theo đó có kết tủa trắng xuất hiện ($BaSO_4$) thì X là $KHCO_3 + Ba(NO_3)_2.2H_2O$.

Nếu chỉ có khí bay ra thì phải dùng thuốc thử phân biệt tiếp Zn^{2+} và Mg^{2+} hoặc I^- và SO_4^{2-}:

– Cho tiếp ít giọt $AgNO_3$ vào, nếu kết tủa vàng xuất hiện (AgI) thì X là ($KHCO_3 + ZnI_2$).

Nếu không có kết tủa thì chỉ có thể là $KHCO_3$ và $MgSO_4$.

Chú ý : – không thể dùng NH_3 để phân biệt tiếp các ion Zn^{2+} và Mg^{2+}. Vì trong điều kiện có dư H_2SO_4, khi cho NH_3 sẽ tạo nên lượng lớn ion NH_4^+ ngăn cản sự tạo thành kết tủa $Mg(OH)_2$ và $Zn(OH)_2$, vì vậy cả hai trường hợp ZnI_2 và $MgSO_4$ đều không cho tín hiệu khi thêm NH_3, do đó không thể phân biệt được.

2. Chỉ dùng một thuốc thử

Trong trường hợp đơn giản chỉ cần dùng một thuốc thử là có thể phân biệt các cation hoặc các anion. Điều này có thể thực hiện nếu các phản ứng không cản trở nhau.

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Ví dụ 7 : Hãy dùng một thuốc thử để phân biệt các dung dịch $FeCl_3$, $FeCl_2$, $AlCl_3$, và $Ba(OH)_2$.

Ở đây chỉ có thể phân biệt các cation : có thể dùng các thuốc thử sau :

a) NaOH : cho vài giọt thuốc thử vào từng dung dịch :

$FeCl_3$: có kết tủa đỏ nâu :

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow_{\text{đỏ nâu}}$$

$FeCl_2$: có kết tủa xanh rêu $Fe(OH)_2$:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$$

hóa nâu trong không khí

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow$$

$AlCl_3$: có kết tủa trắng

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

tan trong thuốc thử dư

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

b) NH_3: Hiện tượng tương tự như trên, trừ trường hợp $AlCl_3$ chỉ có kết tủa trắng, không tan trong thuốc thử dư

c) Na_2S : Các trường hợp đều cho kết quả như đối với NH_3, trừ $FeCl_2$ cho kết tủa đen (FeS).

Ví dụ 8 : Hãy dùng một thuốc thử để phân biệt các dung dịch $Al_2(SO_4)_3$ và $ZnCl_2$

Ở đây, có thể dùng thuốc thử để phân biệt cation hoặc phân biệt anion.

– Phân biệt cation :

+ dùng H_2S : H_2S tạo với $ZnCl_2$ kết tủa trắng ZnS, không phản ứng với $Al_2(SO_4)_3$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

+ dùng NH_3 : NH_3 tạo kết tủa trắng với $Al_2(SO_4)_3$.

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

NH_3 cũng tạo với $ZnCl_2$ kết tủa trắng $Zn(OH)_2$, tan trong thuốc thử dư do tạo thành phức chất $Zn(NH_3)_4^{2+}$

– *Phân biệt anion* có thể dùng các thuốc thử :

+ $AgNO_3$: thêm vài giọt $AgNO_3$ vào trong dung dịch $ZnCl_2$ sẽ có kết tủa trắng AgCl, còn trong dung dịch $Al_2(SO_4)_3$ không có tín hiệu gì $Al_2(SO_4)_3$ chỉ tạo kết tủa khi cho rất dư $AgNO_3$

+ $BaCl_2$: thêm $BaCl_2$ vào các dung dịch thử. Trong dung dịch $Al_2(SO_4)_3$ sẽ có kết tủa trắng $BaSO_4$, dung dịch $ZnCl_2$ không cho tín hiệu.

Trong nhiều trường hợp có thể dùng chính hóa chất vừa được phát hiện để làm thuốc thử phát hiện tiếp thuốc thử còn lại.

Ví dụ 9 : Có 8 ống nghiệm đánh số từ 1 – 8 chứa các dung dịch có thể là NH_4Cl 1M ; $BaCl_2$ 0,2M ; HCl 1M ; C_6H_5ONa 0,2M ; Na_2CO_3 0,1M, NaOH 1M ; Na_2SO_4 0,1M và H_2SO_4 0,1M

Hãy nhận biết hóa chất trong mỗi ống, được dùng thêm giấy quỳ tím.

(Phỏng theo đề thi olympic hóa học Thụy điển 1996)

Giải

pH gần đúng của các hóa chất trên như sau :

NH_4Cl	pH ≈ 5,1 (pKa của NH_4^+ là 9,24)
$BaCl_2$	pH ≈ 7,0
HCl	pH ≈ 0
C_6H_5ONa	pH ≈ 11,6 (pK_a của C_6H_5OH là 9,98)
Na_2CO_3	pH ≈ 11,67 (pK_a của HCO_3^- là 10,33)
NaOH	pH ≈ 14

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 +5100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Na_2SO_4 pH ≈ 6,5

H_2SO_4 pH ≈ 0

– *Cho giấy quỳ tím vào mỗi dung dịch sẽ tạo ra 3 nhóm :*

+ Nhóm A : giấy quỳ có màu đỏ : ống đựng HCl (1) (kí hiệu ống số 1) H_2SO_4 (2) và NH_4Cl (3)

+ Nhóm B : giấy quỳ có màu xanh : C_6H_5ONa (4) ; NaOH (5) ; Na_2CO_3 (6).

+ Nhóm C : giấy quỳ màu tím (không đổi màu): $BaCl_2$ (7) và Na_2SO_4 (8)

– Lần lượt cho các chất của nhóm C (chỉ có hai chất) vào nhóm A

+ Nếu trong mọi trường hợp đều không có tín hiệu thì chất thử là Na_2SO_4 (8), và dĩ nhiên chất còn lại là $BaCl_2$ (7). Dùng (7) để phát hiện ra H_2SO_4 (2) và Na_2SO_4 (8), vì (2) và (8) sẽ cho kết tủa trắng $BaSO_4$.

+ Nếu một trường hợp có xuất hiện kết tủa trắng thì chất thử là $BaCl_2$ (7) và chất phản ứng là H_2SO_4 (2) và dĩ nhiên chất còn lại của nhóm C là Na_2SO_4 (8)

Như vậy ta có thể phát hiện 3 chất : $BaCl_2$, Na_2SO_4 và H_2SO_4 .

– Cho H_2SO_4 vào các chất nhóm B cho phép nhận ra : C_6H_5ONa (có xuất hiện đục do C_6H_5OH ít tan) ;

Na_2CO_3 (có bọt khí CO_2) ;

NaOH không có tín hiệu.

– Dùng NaOH để phân biệt HCl và NH_4Cl (1 và 3) : không có tín hiệu (HCl), có mùi khai khi đun nóng (NH_4Cl).

Trong trường hợp phải chọn thuốc thử để phân biệt các chất thì nên tiến hành theo trình tự

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

– Chọn thuốc thử để phân biệt các cation
– Chọn thuốc thử phân biệt các anion (nếu có thể)
– Hoặc phối hợp cả hai cách.

Cũng có thể chọn ngay một trong các chất cần nhận biết làm thuốc thử và từ đó chọn các thuốc thử khác để phát hiện ra thuốc thử đó.

Ví dụ 10

Chỉ dùng một thuốc thử có thể phân biệt các dung dịch mất nhãn : $Ba(OH)_2$, $(CH_3COO)_2Pb$, $MgSO_4$.

Hãy kể tên 5 thuốc thử có thể dùng ?

(Đề chọn học sinh giỏi quốc gia lớp 12 PTTH 1998 – 1999)

Giải

Cách 1

1. Chọn thuốc thử để phân biệt các cation : Ba^{2+} ; Pb^{2+} ; Mg^{2+}

– Có thể dùng dung dịch kiềm (NaOH, KOH):

Ba^{2+} (không có tín hiệu)

Pb^{2+} (kết tủa tan trong thuốc thử dư)

Mg^{2+} (có kết tủa trắng keo, không tan trong thuốc thử dư)

– Dùng Na_2S :

Ba^{2+} (không có tín hiệu)

Pb^{2+} (có kết tủa đen PbS)

Mg^{2+} (kết tủa $Mg(OH)_2$ trắng, keo)

2. Chọn thuốc thử để phân biệt anion : OH^- ; CH_3COO^- ; SO_4^{2-}.

– Dùng $Pb(NO_3)_2$:

Cho từng giọt $Pb(OH)_2$ vào các dung dịch :

$Ba(OH)_2$ có kết tủa (đục) tan ngay

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

–$(CH_3COO)_2Pb$ (không có tín hiệu)

$Mg SO_4^{2-}$ (kết tủa trắng).

3. Chọn thuốc thử để phân biệt cả cation và anion

– H_2SO_4 đặc : $Ba(OH)_2$ (có ↓ trắng của $BaSO_4$) ; $(CH_3COO)_2Pb$ (có ↓ trắng $PbSO_4$, khi đun nóng sẽ ngửi thấy mùi dấm) ; $MgSO_4$ (không có tín hiệu)

– $FeCl_3$: $Ba(OH)_2$ (có ↓ đỏ nâu của $Fe(OH)_3$; $(CH_3COO)_2Pb$ (↓ trắng $PbCl_2$) ; $MgSO_4$ (không có tín hiệu)

– NH_4Cl : $Ba(OH)_2$ (có mùi khai của NH_3 khi đun nóng) ; $Pb(CH_3COO)_2$ (có kết tủa trắng $PbCl_2$) ; $MgSO_4$ (không có tín hiệu).

Cách 2 : Dùng ngay một trong các hóa chất cần nhận biết để làm thuốc thử :

1. Dùng $Ba(OH)_2$ làm thuốc thử :

$Ba(OH)_2$ (không có tín hiệu) ; $(CH_3COO)_2Pb$ (kết tủa tan trong thuốc thử dư) ; $MgSO_4$ (kết tủa trắng, keo không tan trong thuốc thử dư).

2. Tìm các thuốc thử khác chỉ để phát hiện ra $Ba(OH)_2$ sau đó dùng $Ba(OH)_2$ làm thuốc thử để phát hiện tiếp (giống như 1)

– Quỳ tím

– Các muối kim loại tạo được kết tủa hiđroxit ít tan (ví dụ $Fe(NO_3)_3$; $Al(NO_3)_3$; $Mg(NO_3)_2$ v.v...)

– Muối amoni (NH_4NO_3 ; NH_4CH_3COO v.v...)

– Dung dịch NH_3 (chỉ riêng $Ba(OH)_2$ không có tín hiệu).

3. Dùng $(CH_3COO)_2Pb$ làm thuốc thử

$Ba(OH)_2$ (xuất hiện ↓ đục, tan ngay khi lắc dung dịch)

BỒI DƯỠNG TOÁN-LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$(CH_3COO)_2Pb$ (không có tín hiệu)

$MgSO_4$ (kết tủa trắng).

4. Tìm các thuốc thử khác chỉ để phát hiện $(CH_3COO)_2Pb$: H_2S, các muối clorua tan, iođua v.v...

Như vậy, phạm vi lựa chọn thuốc thử khá phong phú. Trong một số trường hợp có thể dùng ngay sản phẩm phản ứng để làm thuốc thử. Ở đây cần hình dung trước sản phẩm tạo thành nào có thể dùng để phân biệt một số chất, sau đó chọn thuốc thử thích hợp, vừa giúp phân biệt chất, vừa tạo ra sản phẩm theo yêu cầu mong muốn.

Ví dụ 11 : Hãy nêu phương pháp nhận biết các dung dịch (bị mất nhãn) sau đây : $AlCl_3$; NaCl ; $MgCl_2$; H_2SO_4. Được dùng thêm *một* trong những thuốc thử sau đây : quỳ tím, Cu, Zn, các dung dịch NH_3, HCl, NaOH, $BaCl_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$. Viết các phương trình phản ứng.

(Đề thi tuyển sinh ĐHSP Hà Nội, 2000)

Giải

Phân tích : – Các thuốc thử quỳ tím, Zn, $BaCl_2$ cho phép nhận ra H_2SO_4, nhưng sau đó H_2SO_4 không cho phép nhận ra các hóa chất còn lại, các sản phẩm phản ứng cũng không giúp gì cho việc phát hiện tiếp theo.

– Các thuốc thử $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ cho phản ứng với tín hiệu giống nhau đối với nhiều chất (có kết tủa trắng của muối clorua hoặc cho kết tủa trắng $PbSO_4$) cũng không dùng được.

– Vậy chỉ còn có thể dùng NaOH : NaOH cho phép phân biệt $AlCl_3$ và $MgCl_2$ nhưng không cho tín hiệu với H_2SO_4 và NaCl, nhưng $Mg(OH)_2$ tách ra cho phép nhận biết hai chất này.

Cách thử : Cho dần dần dung dịch *NaOH* vào các dung dịch cần nhận biết cho đến dư

– Kết tủa trắng tan trong NaOH dư : $AlCl_3$.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

– Có kết tủa trắng, không tan trong NaOH dư : $MgCl_2$

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

– Không có tín hiệu : H_2SO_4 và NaCl

Dùng $Mg(OH)_2$ vừa tách ra để phân biệt hai chất còn lại

– Kết tủa tan nhanh : H_2SO_4

$$Mg(OH)_2\downarrow + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + 2H_2O$$

– Kết tủa tan chậm

$$Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ \xrightarrow{t^o} Mg^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O$$

3. Không được phép dùng thêm thuốc thử khác

a) Một trong các chất cần nhận biết có tín hiệu đặc trưng được dùng làm thuốc thử

Ví dụ 12. Hãy phân biệt các hóa chất (bị mất nhãn) là các chất rắn : $(NH_4)_2CO_3$; $AgNO_3$; $BaCl_2.2H_2O$; NH_4NO_3 và $NiCl_2.2H_2O$.

(Đề thi olympic Hóa học Hunggari, 1996)

Giải

– *Nhận xét :* Có hai hóa chất có tín hiệu :

$NiCl_2.2H_2O$ có màu xanh

$(NH_4)_2CO_3$ có mùi khai của NH_3

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + NH_3 ; \qquad K = 10^{1,09}$$

– *Cách nhận biết*

+ Hòa tan các hóa chất vào nước cất

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

+ Dùng dung dịch $NiCl_2$ phát hiện ra $AgNO_3$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow_{trắng}$$

+ Dùng $(NH_4)_2CO_3$ phát hiện ra $BaCl_2$

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow_{trắng}$$

+ Còn lại là NH_4NO_3

Ví dụ 13. Không dùng thêm thuốc thử hãy tìm cách nhận biết các dung dịch mất nhãn :

$ZnCl_2$ (A) ; H_2SO_4 (B) ; HNO_3 (C) ; $MgCl_2$ (D) ; CH_3COONa (E) ; $Ba(OH)_2$ (G) ; phenolphtalein (trong rượu 60%) (H). Nồng độ các chất từ (A) – (G) đều ≈ 0,010M.

Giải

– Có thể nhận ra ngay dung dịch phenolphtalein (mùi rượu)

– Dùng phenolphtalein phát hiện ra E (CH_3COONa) và G ($Ba(OH)_2$) vì cả hai đều làm cho phenolphtalein đổi màu.

E : $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$; $K_b = 10^{-9,24}$

pH = 8,4, *phenolphtalein có màu hồng nhạt*

G : $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

pH = 11,3 *phenolphtalein có màu đỏ*

– Dùng dung dịch $Ba(OH)_2$ phát hiện ra các chất còn lại

A : có kết tủa, tan trong thuốc thử dư

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

B : có kết tủa trắng

$$Ba^{2+} + 2OH^- + H^+ + HSO_4^- \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ - HÓA CẤP 2+3 1900B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

C : không có tín hiệu (HNO_3)

D : có kết tủa trắng, keo, không tan trong thuốc thử dư

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$$

Dùng HNO_3 để phân biệt các kết tủa tạo ra từ B và D :

$BaSO_4$ không tan trong HNO_3

$Mg(OH)_2$ tan dễ dàng.

b) Không có chất nào có tín hiệu đặc trưng

Cho các chất lần lượt phản ứng với nhau. Dựa vào các kết quả phản ứng mà suy ra sự có mặt của các chất. Để cho tiện có thể dùng cách kẻ bảng.

Ví dụ 14. Có *6 dung dịch* được đánh số (không có nhãn) gồm $Zn(NO_3)_2$; $FeSO_4$; $MnSO_4$; $NiSO_4$; $CuSO_4$; $Pb(CH_3COO)_2$ và *6 lọ đựng bột kim loại* gồm Cu, Zn, Fe, Pb, Mn, Ni.

Hãy dùng phương pháp hóa học kết hợp với bảng thế điện cực tiêu chuẩn (không dùng thêm thuốc thử) để nhận ra các chất nói trên.

Có thể lập thành bảng sau :

M^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
$E^o_{M^{2+}/M}$ (v) / M	– 0,76	– 0,44	– 1,18	– 0,25	+ 0,34	– 0,13
Cu	–	–	–	–	–	–
Zn	–	↓	–	↓	↓	↓
Fe	–	–	–	↓	↓	↓
Pb	–	–	–	–	↓	–
Mn	↓	↓	–	↓	↓	↓
Ni	–	–	–	–	↓	↓

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Căn cứ vào giá trị thế điện cực có thể suy ra phản ứng mà kết quả được tổng kết trên bảng. Gạch ngang (–) chỉ trường hợp không có phản ứng. Dấu ↓ chỉ trường hợp có phản ứng với sự xuất hiện kết tủa kim loại khác trên kim loại đem thử, ví dụ Zn + Cu^{2+}

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu\downarrow$$

Thêm bột Zn sẽ có Cu bám vào.

Phân tích các kết quả : Nếu cho lần lượt bột kim loại vào các dung dịch, thì có thể xảy ra các tình huống sau đây :

a) Tất cả các trường hợp đem thử đều không có tín hiệu (không xảy ra phản ứng) : kim loại đem thử là *Cu*

b) Chỉ có một trường hợp có phản ứng, có kết tủa đỏ (của Cu) lên bề mặt bột kim loại xám đen (Pb) vậy : kim loại đem thử là *Pb*, dung dịch là $CuSO_4$.

c) Có hai trường hợp có tín hiệu : kim loại đem thử là *Ni*, dung dịch nghiên cứu là Pb^{2+} và Cu^{2+}. Vì trong dãy dung dịch đem thử có hai dung dịch có màu xanh là $NiSO_4$ và $CuSO_4$, nên từ đây ta cũng nhận ra dung dịch còn lại là $NiSO_4$.

d) Có 4 trường hợp có kết tủa xuất hiện : kim loại đem thử là Zn. Ta phát hiện thêm dung dịch Fe^{2+} (đã biết Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+})

e) Có 5 trường hợp có tín hiệu : kim loại đem thử là Mn, dung dịch không có tín hiệu là Mn^{2+}, và dĩ nhiên ta cũng phát hiện ra dung dịch cuối cùng là Zn^{2+}.

Chúng ta có thể bắt đầu thử với 2 dung dịch có màu là Cu^{2+} và Ni^{2+}. Ta sẽ nhận ra dễ dàng Cu^{2+}, Ni^{2+} và Cu. Sau đó chỉ cần tiến hành thực nghiệm với 5 kim loại và 4 dung dịch còn lại. Phép thử tương tự như ở trên và trở nên đơn giản hơn.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CAP 23 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

III – NHẬN BIẾT CÁC CHẤT TRONG HỖN HỢP ĐÃ BIẾT THÀNH PHẦN

1. Chất phân tích là dung dịch

a) Trong trường hợp đơn giản có thể dùng các phản ứng đặc trưng để nhận ra từng ion có trong dung dịch, nếu các phản ứng này không bị cản trở bởi các chất khác có trong dung dịch.

Ví dụ 15. Hãy xác nhận sự có mặt của các ion trong dung dịch X gồm $Cu(NO_3)_2$; $AlCl_3$ và $BaCl_2$.

Trong dung dịch có mặt các ion : Cu^{2+}, Al^{3+}, Ba^{2+}, NO_3^-, Cl^- có thể dùng thuốc thử đặc trưng cho từng ion để phát hiện chúng.

– Nhận biết Al^{3+} và Cu^{2+} : cho NH_3 vào một ít dung dịch X cho đến dư

+ Có kết tủa trắng của $Al(OH)_3$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

+ Dung dịch màu xanh đậm của ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$

– Nhận biết Ba^{2+} : lấy một ít dung dịch X, thêm vài giọt H_2SO_4 sẽ có $BaSO_4$ kết tủa trắng xuất hiện.

– Nhận biết Cl^- : lấy một ít dung dịch X, thêm vài giọt $AgNO_3$ sẽ có kết tủa trắng AgCl xuất hiện.

– Nhận biết NO_3^- : lấy một ít dung dịch X, thêm vài giọt H_2SO_4 đặc và 1 mẩu Cu. Đun nóng sẽ có khí NO_2 màu vàng nâu xuất hiện .

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$2NO\uparrow + O_2\uparrow \rightarrow 2NO_2\uparrow$$

vàng nâu

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong trường hợp không thể dùng phản ứng đặc trưng để phát hiện các ion riêng lẻ có mặt trong hỗn hợp do nhiều yếu tố cản trở, thì phải dùng thuốc thử nhóm để phân chia các ion thành từng nhóm, sau đó lại tách ra thành từng phân nhóm (nếu cần) và cuối cùng dùng phản ứng đặc trưng để phát hiện từng ion. Nguyên tắc này đã được giới thiệu ở phần đầu của chương. Ở đây sẽ giới thiệu tóm tắt một số thuốc thử nhóm thường dùng.

1. HCl : là thuốc thử nhóm để tách ra các ion có khả năng tạo thành các muối clorua ít tan trong nước và trong các axit như : Ag^{+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}.

2. H_2SO_4 : là thuốc thử nhóm để tách các ion có khả năng tạo thành muối sunfat ít tan trong nước và trong axit như Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} và Pb^{2+}

3. Dung dịch NaOH : thuốc thử nhóm được dùng để tách các ion có khả năng tạo kết tủa hiđroxit ít tan : Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

4. Dung dịch NaOH dư dùng để tách các ion có khả năng tạo thành hiđroxit lưỡng tính (hiđroxit tạo thành lại tan trong NaOH dư) : Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}.

5. Dung dịch NH_3 được dùng để tách các ion có khả năng tạo hiđroxit ít tan : Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}...

6. Dung dịch NH_3 dư hoặc hỗn hợp NH_3 và NH_4Cl dư : được dùng để tách các ion có khả năng tạo thành phức chất tan : Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}.

7. H_2S : Trong dung dịch axit mạnh được dùng để tách các kim loại tạo được muối sunfua ít tan trong nước và trong axit : Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+}, Sn^{2+}

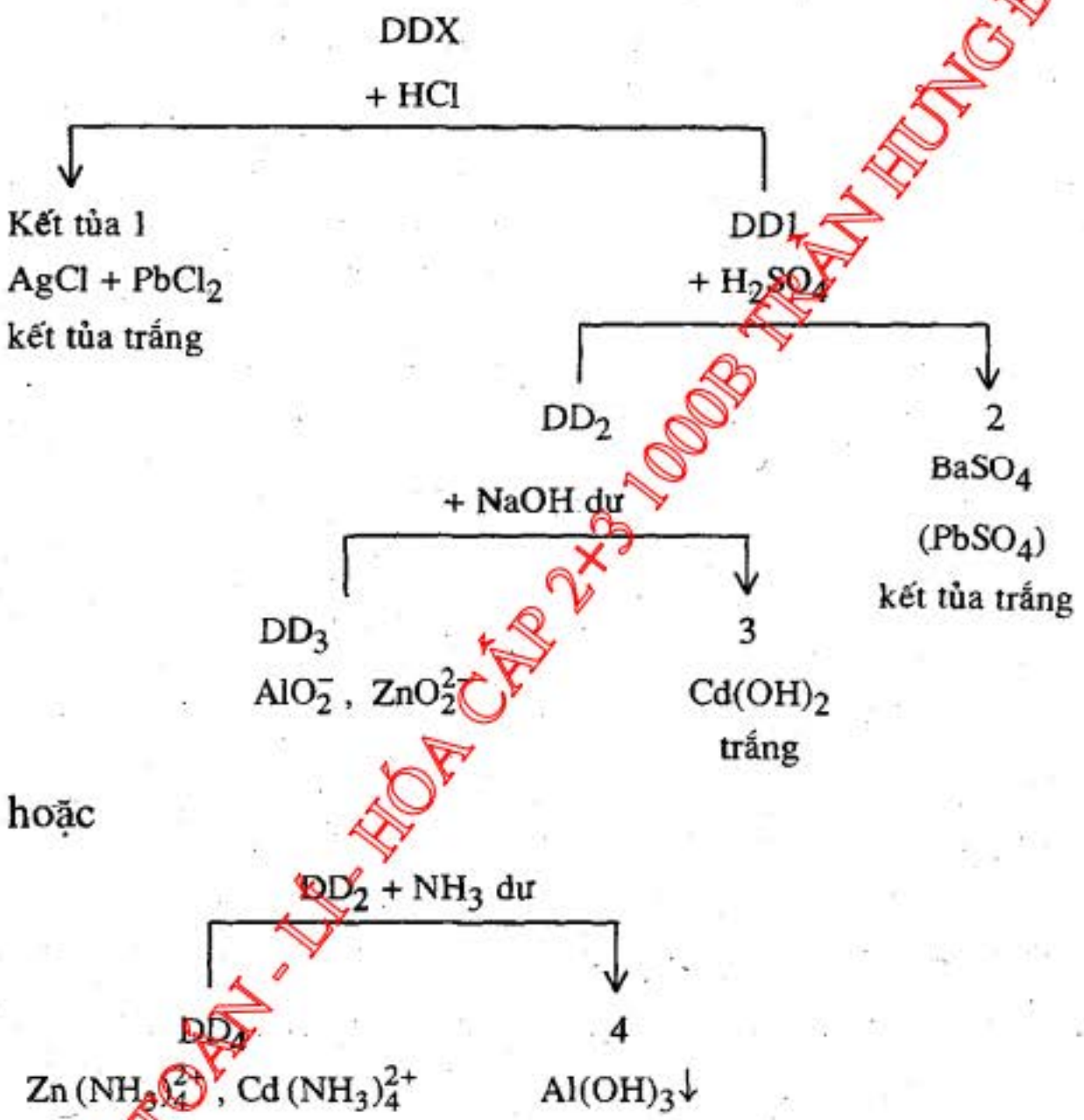
8. Na_2S hoặc $(NH_4)_2S$ dùng để tách các ion tạo được muối sunfua hoặc hiđroxit ít tan trong nước, gồm các ion trong mục 7 và các ion khác : Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}...

BỒI DƯỠNG TOÁN, LÍ, HÓA CẤP 2+3 3000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Ta sẽ xét một số ví dụ về việc sử dụng thuốc thử nhóm

Ví dụ 16. Hãy nhận biết các ion trong dung dịch X chứa Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.

Để tách Ag^{+} và Pb^{2+} ra khỏi các ion khác có thể dùng thuốc thử nhóm là HCl. Sau đó tách Ba^{2+} và Pb^{2+} (nếu còn) bằng H_2SO_4. Dùng NaOH dư để tách Cd^{2+} ra khỏi Al^{3+} và Zn^{2+} hoặc dùng NH_3 để tách Al^{3+} ra khỏi Cd^{2+} và Zn^{2+}. Sơ đồ phân tích như sau :



Sau khi tách từng phân nhóm như trên ta lại tiếp tục tách thành ion riêng lẻ và nhận biết trực tiếp từng ion trong mỗi phân nhóm nếu được.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÝ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong ví dụ trên có thể tách chì ra khỏi bạc trong kết tủa 1 bằng nước cất đun nóng : $PbCl_2$ tan nhiều hơn được tách ra dưới dạng ion Pb^{2+} và được phát hiện dễ dàng bằng thuốc thử K_2CrO_4 hoặc KI. Kết tủa AgCl còn lại được kiểm tra bằng phản ứng hòa tan trong NH_3.

Kết tủa 2 gồm $BaSO_4$ và $PbSO_4$ (HCl không thể kết tủa hoàn toàn chì vì $PbCl_2$ có tích số tan lớn) được hòa tan trong NaOH để tách chì và đồng thời phát hiện bari ($BaSO_4$ màu trắng không tan trong axit và kiềm)

Dung dịch 3 gồm AlO_2^-, ZnO_2^{2-}. Tách nhôm ra khỏi kẽm bằng dung dịch NH_4Cl khi đun sôi : nhôm tách ra ở dạng kết tủa $Al(OH)_3$, kẽm được giữ lại trong dung dịch ở dạng phức chất $Zn(NH_3)_4^{2+}$, sau đó được phát hiện bằng H_2S (tạo ra ZnS màu trắng).

Theo cách thứ hai người ta dùng NH_3 dư để tách và phát hiện nhôm dưới dạng kết tủa trắng keo hiđroxit $Al(OH)_3$. Trong dung dịch có các phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ và $Cd(NH_3)_4^{2+}$ được xử lí theo hai cách :

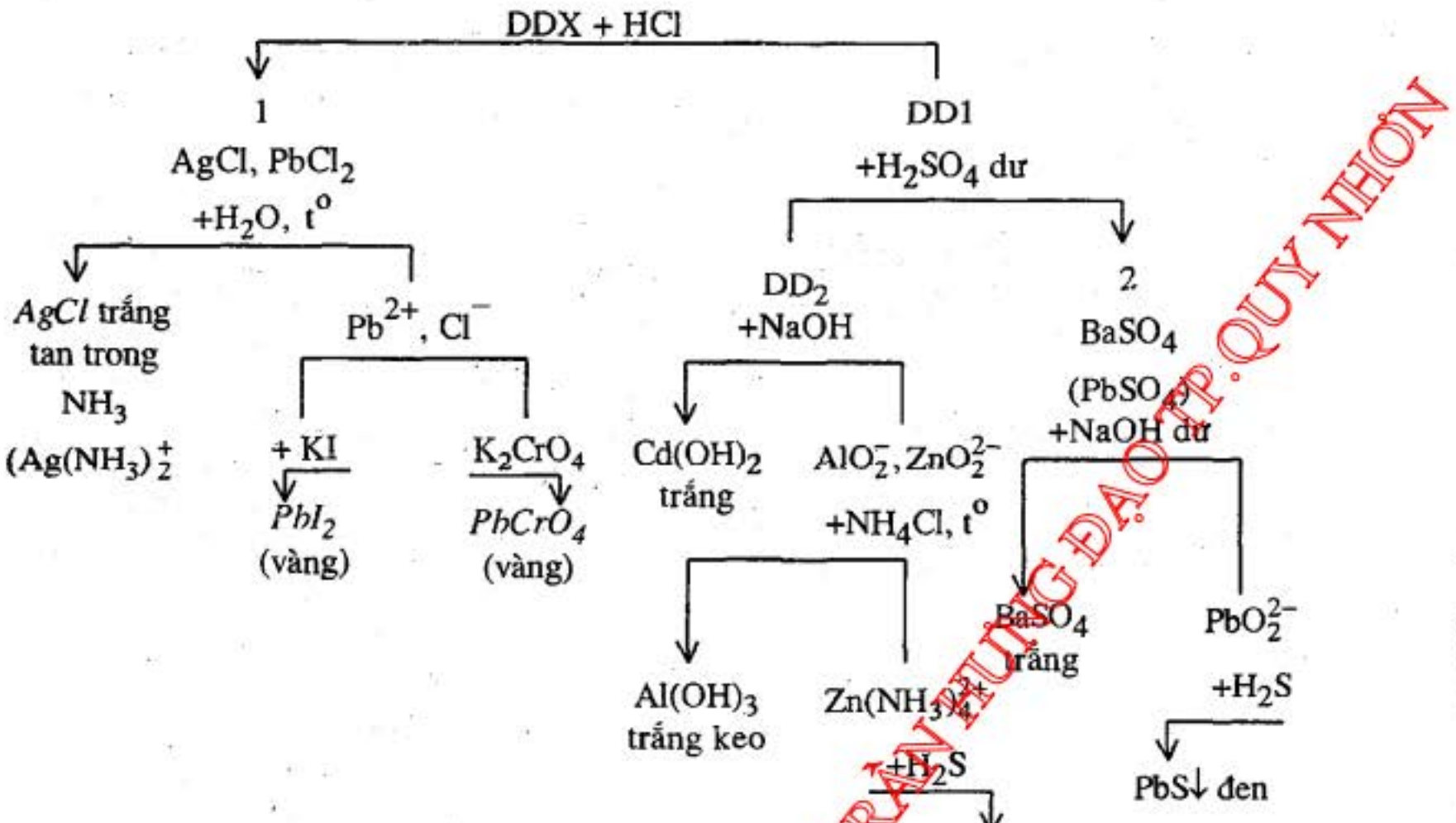
– Axit hóa dung dịch bằng HCl để phân hủy các phức (tạo trở lại các ion Cd^{2+} và Zn^{2+}). Sau đó cho NaOH dư khi đun nóng để đuổi NH_3 và kết tủa Cd^{2+} dưới dạng $Cd(OH)_2$ màu trắng. Tìm kẽm trong dung dịch (ở dạng ZnO_2^{2-}) bằng H_2S.

– Sục H_2S vào dung dịch để làm kết tủa cả hai ion dưới dạng muối sunfua CdS và ZnS. Hòa tan kết tủa trong HCl loãng ($C_{HCl} < 1M$) ZnS tan, còn lại CdS màu vàng.

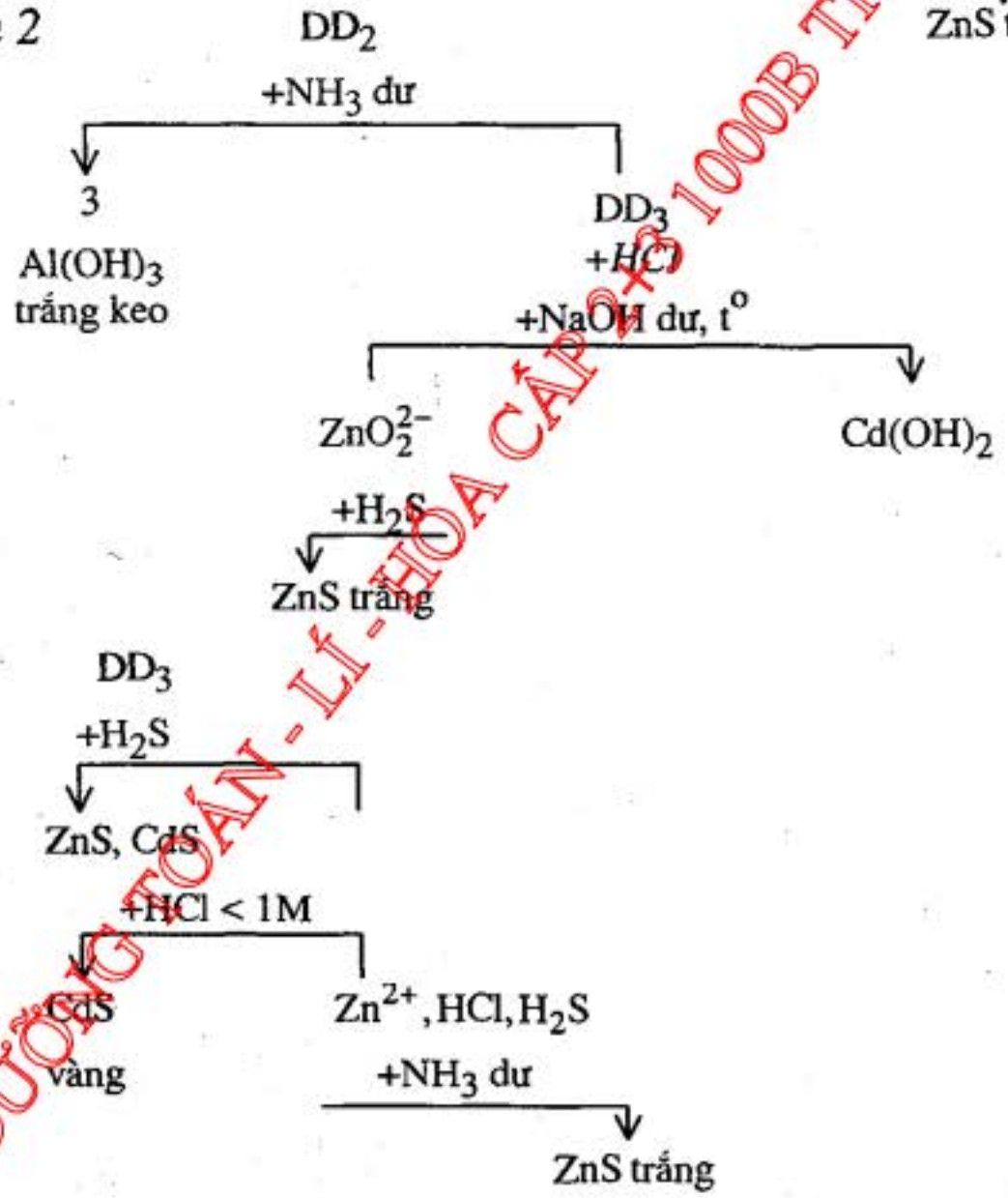
Kiềm hóa dung dịch tạo thành (Zn^{2+}, HCl, H_2S) lại xuất hiện trở lại ZnS màu trắng.

Sơ đồ phân tích đầy đủ các ion trong dung dịch X như sau :

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 300B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Cách 2



hoặc

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN 1000B TRẦN TỪNG ĐẠO

Việc phát hiện các anion thường được tiến hành trực tiếp từ từng phần dung dịch, rất ít khi phải tiến hành tách bằng các thuốc thử nhóm.

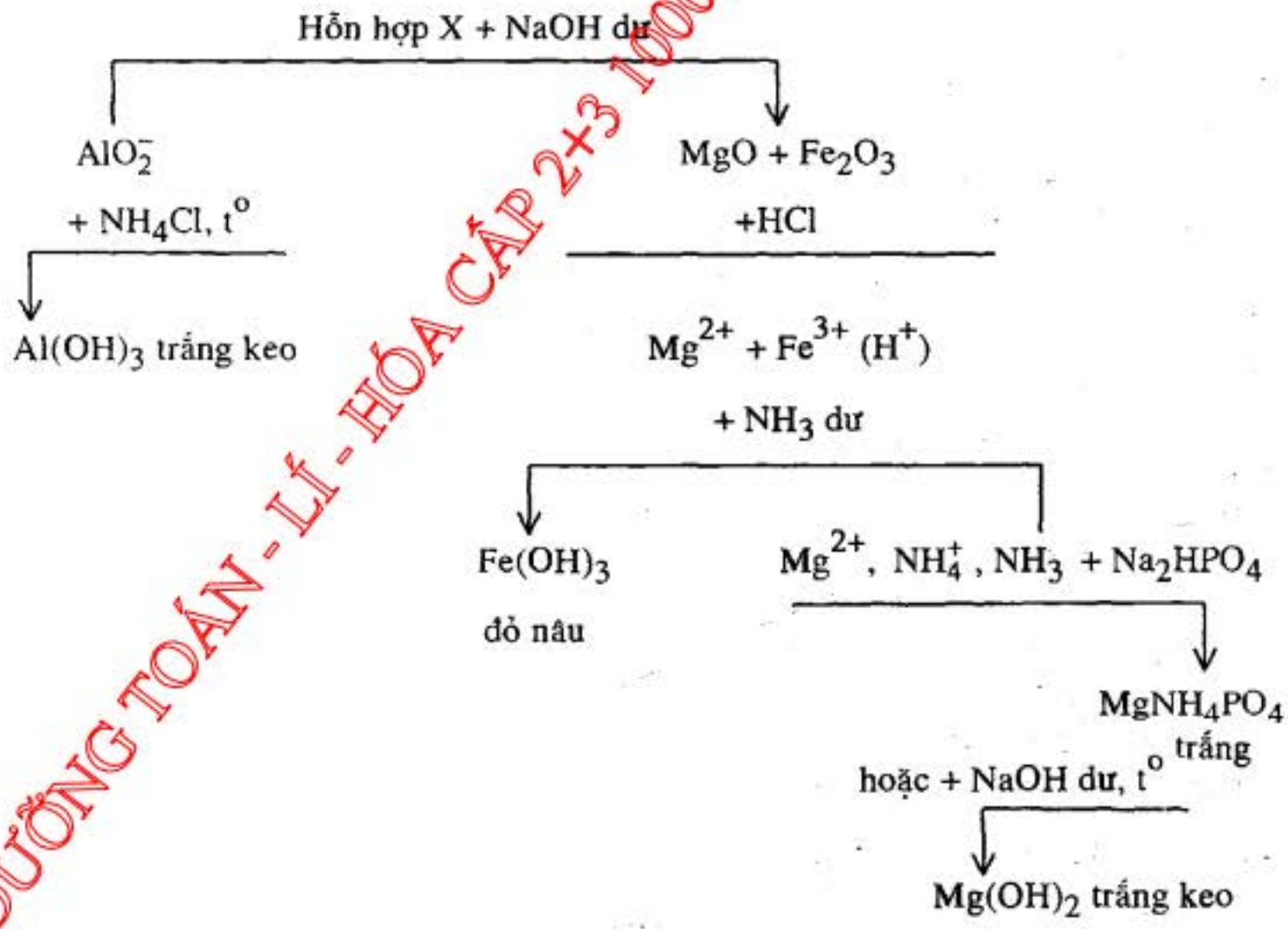
2. Chất phân tích là chất rắn

Việc phân tích hỗn hợp các chất rắn cũng được tiến hành theo nguyên tắc tương tự. Việc phát hiện các ion được thực hiện trong dung dịch sau khi đã hòa tan chất rắn bằng thuốc thử thích hợp.

Ví dụ 17. Dùng phương pháp hóa học để nhận biết các chất trong hỗn hợp X gồm : MgO, Al_2O_3 và Fe_2O_3 .

Giải

Có thể nhận thấy ngay là cả 3 oxit đều tan được trong HCl; Al_2O_3 tan được trong kiềm. Do đó có thể tách Al_2O_3 bằng NaOH trước khi hòa tan hai oxit còn lại trong axit. Sơ đồ phân tích có thể được thực hiện như sau :



BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

IV – NHẬN BIẾT CÁC CHẤT DỰA VÀO CÁC HIỆN TƯỢNG HÓA HỌC ĐÃ CHO

Trong thực nghiệm để phân tích các chất chưa biết người ta phải tiến hành thử sơ bộ để phát hiện sự có mặt của các nhóm ion, sau đó tiến hành phân chia thành các phân nhóm và cuối cùng phát hiện từng ion riêng lẻ bằng các thuốc thử đặc trưng.

Các bài tập nhận biết các chất chưa rõ nguồn gốc thường được cho dưới dạng một sơ đồ phân tích có chỉ rõ các thao tác thực nghiệm kèm theo hiện tượng hóa học xảy ra. Căn cứ vào đó người học phải suy luận để lí giải các phản ứng hóa học đã xảy ra và từ đó suy ra bản chất của chất phân tích. Dĩ nhiên ở đây, phải nắm rất vững tính chất chung của các nhóm ion và tính chất riêng của mỗi ion.

Ví dụ 18. Một chất X là một muối nguyên chất có màu xanh lục nhạt, tan trong nước có phản ứng axit yếu. Cho dung dịch nước của X phản ứng với NH_3 dư thì mới đầu có kết tủa, sau đó kết tủa tan và cho dung dịch màu xanh đậm da trời. Cho H_2S lội qua dung dịch X đã được axit hóa bằng HCl 1M thấy có kết tủa đen xuất hiện. Cho $BaCl_2$ vào dung dịch X được kết tủa trắng, không tan trong axit. Hãy cho biết bản chất của X.

– Muối màu xanh lục có thể là muối của đồng, niken, crôm.

– Dung dịch X phản ứng với NH_3 tạo kết tủa tan trong thuốc thử dư : X chỉ có thể là muối đồng hoặc niken (tạo được phức amin tan), màu xanh đậm chứng tỏ X là muối của đồng.

– H_2S tạo được kết tủa với X trong môi trường axit, vậy X phải là muối của đồng, vì ion Ni^{2+} không tạo kết tủa sunfua trong môi trường axit.

– $BaCl_2$ tạo kết tủa trắng với dung dịch X, kết tủa không tan trong axit, vậy X chứa ion SO_4^{2-} (vì $BaSO_4$ không tan trong axit). Vậy X là muối $CuSO_4$ ngậm nước (màu xanh), nhiều khả năng là $CuSO_4.5H_2O$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 TP. QUY NHƠN

– Các phản ứng :

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Cu^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + 2NH_4^+$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

$$H_2S + Cu^{2+} \rightarrow CuS\downarrow \text{ đen} + 2H^+$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow \text{ trắng}$$

Ví dụ 19. Muối nguyên chất Y màu trắng tan trong nước. Dung dịch Y không phản ứng với H_2SO_4, phản ứng với HCl cho kết tủa trắng, tan trong NH_3, khi axit hóa dung dịch tạo thành bằng HNO_3 lại có kết tủa trắng xuất hiện trở lại. Cho Cu vào dung dịch Y, thêm H_2SO_4 và đun nóng thì có khí màu nâu bay ra và có kết tủa đen xuất hiện. Cho biết tên của Y.

Giải

– Dung dịch Y không phản ứng với H_2SO_4 : không có Ba^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}

– Dung dịch Y cho kết tủa trắng với HCl : có thể có Ag^+, Hg_2^{2+}.

– Kết tủa tan trong NH_3, khi axit hóa dung dịch tạo thành lại cho kết tủa trở lại, chỉ có thể là AgCl và dung dịch Y chứa ion Ag^+.

– Cho Cu vào dung dịch khi đun nóng trong môi trường axit có khí màu nâu bay ra và có kết tủa đen xuất hiện : khí màu nâu chỉ có thể là NO_2 và trong dung dịch Y có NO_3^-, kết tủa đen chỉ có thể là Ag do Ag^+ bị Cu khử.

Các phản ứng xảy ra :

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \text{ trắng}$$

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2H^+ \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

BỒI DƯỠNG HOÁ HỌC 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$2NO_3^- + 3Cu + 8H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag\downarrow$$

Kết luận : muối Y là $AgNO_3$

Ví dụ 20. Chất Z là hỗn hợp của 2 oxit có màu nâu đen, không tan trong nước, không tan trong dung dịch kiềm, tan một phần trong HNO_3 và H_2SO_4, tan trong HCl đặc cho dung dịch A màu vàng nâu và cho khí B mùi xốc bay ra.

Dung dịch A phản ứng với NaOH khi đun nóng cho kết tủa nâu. Kết tủa tan một phần trong HNO_3 tạo ra dung dịch C và kết tủa D.

Cho KSCN vào dung dịch C thì thấy có màu đỏ máu xuất hiện.

Khi đun nóng một ít kết tủa D với hỗn hợp PbO_2 và HNO_3 thì được dung dịch màu tím. Cho biết thành phần của Z.

Giải

– Oxit có màu nâu đen có thể là hỗn hợp của 2 oxit có màu nâu hoặc đen (CuO, Ag_2O, Fe_2O_3, MnO_2, FeO, Mn_3O_4, Fe_3O_4...) hoặc hỗn hợp của một trong các oxit trên với một oxit khác (ZnO, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2 .v.v...

– Z không tan trong kiềm dư : không có các oxit lưỡng tính, oxit axit.

– Z tan một phần trong axit HNO_3, H_2SO_4, tan trong HCl đặc : vậy phải có một oxit có tính oxi hóa, vì khí mùi xốc bay ra phải là Clo. Có thể có MnO_2. Dung dịch sau khi hòa tan có màu vàng nâu, vậy trong Z có thể có Fe_2O_3.

– Dung dịch A phản ứng với NaOH khi đun nóng tạo ra kết tủa màu nâu : có thể là $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, các kết tủa tan một phần trong HNO_3 cho dung dịch có thể là Fe^{3+} (dung dịch C), còn lại kết tủa có thể là $MnO(OH)_2$ (kết tủa là D).

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

– Dung dịch C tạo với KSCN màu đỏ máu : vậy dung dịch C chứa Fe^{3+}.

– Kết tủa D phản ứng với PbO_2 và HNO_3 cho dung dịch màu tím, vậy D phải là $MnO(OH)_2$ (không tan trong HNO_3)

Kết luận Z là hỗn hợp 2 oxit Fe_2O_3 và MnO_2.

Các phản ứng xảy ra :

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Mn^{2+} + 4OH^- + O_2 \xrightarrow{t^o} 2MnO(OH)_2\downarrow$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$$

$$Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow \underset{\text{đỏ máu}}{Fe(SCN)_3}$$

$$2MnO(OH)_2\downarrow + 3PbO_2 + 4H^+ \rightarrow \underset{\text{tím}}{2MnO_4^-} + 3Pb^{2+} + 4H_2O$$

Một loại bài tập tương tự khi cho biết trước thành phần các chất ban đầu và một loạt thao tác thực nghiệm. Người học phải giải thích hoặc dự đoán hiện tượng xảy ra kèm theo các phản ứng hóa học.

Ví dụ 21. Cho H_2S lội chậm qua dung dịch A gồm $FeCl_3$, $AlCl_3$, NH_4Cl và $CuCl_2$ (nồng độ mỗi chất xấp xỉ 0,1M) cho đến bão hòa thì được kết tủa và dung dịch B.

1. Hãy cho biết các chất trong kết tủa và trong dung dịch B.

2. Thêm dần NH_3 vào dung dịch B cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra?. Viết các phương trình phản ứng ion để giải thích hiện tượng.

(Đề thi học sinh giỏi quốc gia 1999)

BỒI DƯỠNG TOÁN LÍ HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Giải

1. Trong dung dịch A có các ion : Fe^{3+}, Al^{3+}, NH_4^+, Cu^{2+}, Cl^-

Cu^{2+} kết tủa được với H_2S :

$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + 2H^+$$

Ion Fe^{3+} bị H_2S khử

$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H^+ + S\downarrow$$

Phản ứng giải phóng ra ion H^+ ngăn cản quá trình kết tủa FeS

Vậy trong dung dịch B có : $AlCl_3$, NH_4Cl, HCl, $FeCl_2$, H_2S (Al^{3+}, NH_4^+, Fe^{2+}, Cl^-, H^+, H_2S)

Trong kết tủa có CuS và S.

2. Thêm dần dần NH_3 vào dung dịch B cho đến dư :

– Trung hòa axit (giải phóng ra khi làm kết tủa CuS và khử $FeCl_3$) bằng NH_3 :

$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

– Trung hòa H_2S

$$H_2S + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4^+ + S^{2-}$$

– Kết tủa Fe^{2+} dưới dạng FeS

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$$

vì $C_{S^{2-}} = C_{Fe^{2+}} = 0{,}1$ nên không còn ion S^{2-} dư

– Kết tủa $Al(OH)_3$ bằng NH_3

$$Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

Như vậy khi thêm NH_3 dư sẽ có kết tủa đen xuất hiện :

$$\underbrace{\text{FeS đen} + \text{Al(OH)}_3 \text{ trắng keo}}_{\text{đen}}$$

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

V – NHẬN BIẾT CÁC CHẤT DỰA VÀO KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH ĐỊNH LƯỢNG

Trong một số trường hợp rất khó phát hiện sự có mặt các ion trong dung dịch do chúng có phản ứng giống nhau với các thuốc thử đặc trưng, hoặc do khó tìm thuốc thử thích hợp. Tuy vậy về mặt định lượng chúng có phản ứng với mức độ khác nhau đối với cùng một thuốc thử, do đó có thể nhận biết chúng bằng cách đo lượng thuốc thử đã tiêu thụ trong quá trình phản ứng với mỗi chất.

Ví dụ 22. Hãy phân biệt 3 dung dịch mất nhãn gồm :

Dung dịch A : H_2SO_4 0,1M

B : $NaHSO_4$ 0,1M

C : H_2SO_4 0,1M + HCl 0,1M.

Được phép dùng dung dịch NaOH 0,1M và chỉ thị phenolphtalein.

Giải

Các dung dịch trên phản ứng với NaOH với mức độ khác nhau

DDA : $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

DDB : $NaHSO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

DDC : $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

Khi kết thúc phản ứng thì thành phần chủ yếu của các dung dịch là Na_2SO_4 0,1M

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- ; \qquad K_b = 10^{-12}$$

pH của dung dịch vào cỡ 7,5

Nếu lấy chính xác cùng một thể tích như nhau của các dung dịch phân tích, thêm vài giọt phenolphatalein rồi cho rất chậm dung dịch

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

NaOH cho đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng rất nhạt (pH : 8 – 9) thì có thể coi các phản ứng vừa xảy ra hết. Thể tích của NaOH tiêu thụ trong 3 trường hợp sẽ là :

$$V_{NaOH}\,(B) < V_{NaOH}\,(A) < V_{NaOH}\,(C)$$

Như vậy căn cứ vào thể tích NaOH tiêu thụ cho phản ứng ta có thể nhận biết từng dung dịch trên.

Ví dụ 22. Có 3 lọ chứa các dung dịch

$$A : NaOH \;\; ; \;\; B : NaHCO_3 \;\; ; \;\; C : Na_2CO_3$$

Nồng độ mỗi chất trong các dung dịch đều bằng 0,10M

Được phép dùng buret, pipet, HCl 0,10M, phenolphatalein, metyl dacam, hãy nhận biết từng dung dịch.

Giải

Lấy 1 thể tích như nhau, ví dụ 10 ml, của 3 dung dịch. Thêm vài giọt phenolphtalein. Ta nhận ra ngay dung dịch $NaHCO_3$ vì :

DDA : có màu đỏ pH >> 10

DDB : có màu hồng nhạt pH ≈ 8,3

DDC : có màu đỏ pH > 10

Để phân biệt hai dung dịch A và C, ta cho vào mỗi dung dịch một thể tích bằng nhau (10 ml) HCl.

Ở dung dịch A : màu đỏ sẽ mất vì :

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

pH ≈ 7 < 8, phenolphtalein không màu

Ở dung dịch C :

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3$$

pH ≈ 8,3 phenolphtalenin có màu hồng rất nhạt (tương tự ở dung dịch B)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Nếu thêm tiếp vài giọt metyldacam vào hai dung dịch vừa thu được rồi thêm vài giọt HCl thì ở dung dịch từ A, metyl da cam sẽ chuyển ngay từ màu vàng sang màu da cam hoặc màu đỏ da cam. Còn ở dung dịch từ C, metyl da cam vẫn giữ nguyên màu vàng vì phản ứng :

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

chưa diễn ra hết và pH của dung dịch > 4,4 (metyl da cam vẫn có màu vàng).

BÀI TẬP

20.1. Một dung dịch mất nhãn chỉ có thể là NH_4NO_3 hoặc $Ba(CH_3COO)_2$. Hãy tìm cách kiểm tra dung dịch hóa chất đó.

20.2. Chất X màu trắng, tan trong nước, nghĩ là

$Mg(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ hoặc $ZnSO_4.7\ H_2O$.

Hãy dùng phản ứng hóa học để kiểm tra hóa chất đó.

20.3. Có thể dùng một thuốc thử để phân biệt các dung dịch chứa các hóa chất mất nhãn sau :

a) Na_2CO_3 và NaOH

b) NaOH và $Ba(OH)_2$

c) K_2SO_4 và $KHSO_4$

d) H_3PO_4 và Na_3PO_4

e) $FeCl_3$ và $Fe(NO_3)_2$

g) $K_2Cr_2O_7$ và $Fe_2(SO_4)_3$

Hãy kể tên các thuốc thử có thể dùng cho mỗi trường hợp.

20.4. Có thể chỉ cần dùng một thuốc thử để phân biệt các dung dịch sau đây (cùng nồng độ ≈ 0,1M)

$Ca(OH)_2$; NH_4NO_3 ; K_2SO_4

Hãy cho biết tên thuốc thử đó.

Viết các phương trình phản ứng để giải thích (nếu có)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN TƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

20.5. Chỉ cần dùng một thuốc thử có thể phân biệt được các dung dịch bị mất nhãn sau:

$NaHSO_4$; Na_2S ; và $BaCl_2$

Cho biết tên thuốc thử đó.

Viết các phương trình phản ứng để giải thích (nếu có).

20.6. Hãy phân biệt các hóa chất mất nhãn sau đây:

CuO ; Fe_2O_3 ; FeO ; MnO_2 ; MgO

(chỉ dùng một thuốc thử)

20.7. Cho các dung dịch hóa chất sau:

Na_2CO_3 ; Na_2SO_4 ; H_2SO_4 ; Na_2S ; $BaCl_2$

Được phép dùng thêm một thuốc thử hãy tìm cách phân biệt các dung dịch đã cho ở trên. Hãy kể tên 5 loại thuốc thử có thể dùng (mỗi loại cho phản ứng gần giống nhau).

20.8. Chỉ dùng một thuốc thử hãy tìm cách phân biệt các chất khí sau:

a) CO_2 và N_2

b) SO_2 và HCl

c) SO_2 và SO_2 + HCl.

20.9. Không dùng thêm thuốc thử, hãy tìm cách phân biệt các dung dịch bị mất nhãn sau đây:

a) $Fe_2(SO_4)_3$; $ZnCl_2$; $MgCl_2$; $Ba(OH)_2$

b) $CuSO_4$; $Pb(CH_3COO)_2$; Na_2S ; $CaCl_2$

c) $Cr_2(SO_4)_3$; $BaCl_2$; KI ; NaOH ; NH_3.

20.10. Hãy tìm cách nhận biết các ion trong hỗn hợp gồm có

a) $CuSO_4$; $Mg(NO_3)_2$ và $FeCl_3$.

b) $Ba(NO_3)_2$; $Pb(NO_3)_2$ và $AgNO_3$

c) $AlCl_3$; $Cr_2(SO_4)_3$; $ZnCl_2$; $CuSO_4$

d) NaCl ; Na_2CO_3 và Na_2SO_4

e) $Ba(NO_3)_2$; $Zn(CH_3COO)_2$ và KCl.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

20.11. Nêu cách nhận biết các chất từ các hỗn hợp sau:

a) $FeO + Al_2O_3$

b) $ZnO + Al_2O_3$

c) $FeS + CuS$

d) $MnO_2 + Fe_2O_3$.

20.12. Nêu cách nhận biết các kim loại từ các hợp kim sau:

a) Al, Mg, Cu

b) Fe, Mn, Cr

c) Cu, Zn, Mn.

20.13. Thêm NaOH dư vào dung dịch hỗn hợp gồm $Ca(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$; $AlCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$.

Viết các phương trình phản ứng xảy ra. Cho biết thành phần của hỗn hợp tạo thành và tìm cách nhận biết các chất có mặt trong đó.

20.14. Cho NH_3 dư vào dung dịch gồm $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, và $(CH_3COO)_2Pb$.

Viết các phương trình phản ứng xảy ra. Tìm cách nhận biết các chất trong hỗn hợp thu được.

20.15. Ba dung dịch cùng nồng độ 0,1mol/l của H_2SO_4 ; HCl và CH_3COOH. Hãy phân biệt ba dung dịch đó. Được phép dùng : Dung dịch NaOH 0,1M, dung dịch phenolphtalein, buret, pipet, bình hình nón 250 ml, nước cất.

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

MỤC LỤC

	Trang
Chương 16 : LIPIT - GLUXIT	3
§16.1. Lipit	3
§16.2. Gluxit (cacbohidrat)	13
Bài tập	66
Chương 17: AMINOAXIT - PROTEIN - AXIT NUCLEIC	70
§17.1. Aminoaxit	70
§17.2. Peptit	86
§17.3. Protein	97
§17.4. Axit nucleic	107
Bài tập	115
Chương 18 : VITAMIN – ENZIM – HORMON	117
§18.1. Vitamin	117
§18.2. Enzim	127
§18.3. Hormon	136
Bài tập	114
Chương 19 : SỰ TRAO ĐỔI CHẤT	146
§19.1. Khái niệm chung về sự trao đổi chất	146
	449

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100QB TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

§19.2. Sự chuyển hóa gluxit trong cơ thể 148
§19.3. Sự chuyển hóa lipit trong cơ thể 156
§19.4. Sự chuyển hóa protein trong cơ thể 160

Chương 20 : CƠ SỞ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH – CÁCH PHÁT HIỆN VÀ NHẬN BIẾT CÁC CHẤT 169

§20.1. Những cơ sở của phân tích định tính 176
§20.2. Phân tích các chất khí 174
§20.3. Phân tích các chất rắn 185
§20.4. Tính chất các ion trong dung dịch nước 187
§20.5. Các bài tập về phân tích định tính 206

Bài tập 236

Chương 21: CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HÓA HỌC 239

§21.1. Phương pháp phân tích khối lượng 240
§21.2. Các phương pháp phân tích thể tích 246

Chương 22 : GIỚI THIỆU MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ 289

§22.1. Phương pháp phân tích điện khối lượng (điện phân) 289
§22.2. Phương pháp chuẩn độ điện lượng 304
§22.3. Phương pháp phân tích điện thế 306
§22.4. Phương pháp cực phổ - Chuẩn độ ampe 312
§22.5. Phương pháp trắc quang 320

Bài tập chương 21 và 22 330

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3
3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Chương 23 : MỘT SỐ VẤN ĐỀ TỔNG HỢP VÔ CƠ 339

§23.1. Một vài kĩ thuật cơ bản và quy tắc an toàn trong tổng hợp vô cơ 339

§23.2. Tổng hợp một số muối kép và phức chất 350

Chương 24 : MỘT SỐ VẤN ĐỀ TỔNG HỢP HỮU CƠ 371

Phần I : *Kĩ thuật cơ bản trong phòng thí nghiệm hóa học hữu cơ* 371

§24.1. Các dụng cụ thông dụng và cách sử dụng 371

§24.2. Phương pháp xác định các hằng số vật lí của hợp chất hữu cơ 382

§24.3. Các phương pháp phân tách và tinh chế hợp chất hữu cơ 391

Phần II : *Một số phản ứng tổng hợp hữu cơ* 425

§24.4. Một số phản ứng tổng hợp nối dài mạch cacbon 425

§24.5. Một số phản ứng hình thành và chuyển hóa nhóm chức 427

§24.6. Một số bài thí nghiệm tổng hợp nhiều giai đoạn 444

Mục lục 449

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI

Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập VŨ DƯƠNG THỤY

Biên tập lần đầu và tái bản :

VƯƠNG MINH CHÂU

Trình bày bìa :

ĐOÀN HỒNG

Sửa bản in :

THÁI HÀ

Chế bản :

PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

BỒI DƯỠNG TOÁN - LÍ - HÓA CẤP 2+3 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHỌN LỌC CỦA HÓA HỌC - TẬP BA

Mã số : 8H667t5 - CNH

In 2.000 bản, khổ 14,3 x 20,3cm tại Nhà in Thanh Niên, 62 Trần Huy Liệu - Q.PN-TP. HCM. Số in : 67. Số xuất bản : 21/581-05. In xong và nộp lưu chiểu tháng 09 năm 2005.